

Mori et al.

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 02:34:45 JST 10/22/2010

Dictionary: Last updated 10/08/2010 / Priority: 1. Chemistry / 2. Natural sciences / 3. Technical term

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1]A hardenability resin composition containing the vinyl polymer (B) 5 - 500 mass parts characterized by comprising the following.

(I) Silanizing urethane system resin (A) 100 mass part which a principal chain is a polyoxyalkylene polymer, has a reactive silicon group in the molecular terminal, and has substituted-ureas binding in a molecule.

(II) In a molecule, it is ** reactive silicon group.

In addition, one or more chosen from a nitrogen atom of ** (thio) urethane bond, an urea bond, substituted-ureas binding, and Michael addition reaction origin, or a sulfur atom.

[Claim 2]The hardenability resin composition containing the (III) modified silicone resin (C) 5 - 500 mass parts according to claim 1.

[Claim 3]A manufacturing method of the hardenability constituent according to claim 1 carrying out vinyl polymerization of the above-mentioned vinyl polymer (B) under existence of the above-mentioned silanizing urethane system resin (A).

[Claim 4]A manufacturing method of the hardenability constituent according to claim 2 mixing the above-mentioned modified silicone resin (C) to a constituent produced under existence of the above-mentioned silanizing urethane system resin (A) by carrying out vinyl polymerization of the above-mentioned vinyl polymer (B).

[Claim 5]A manufacturing method of the hardenability constituent according to claim 2 mixing the above-mentioned silanizing urethane system resin (A) to a constituent produced under existence of the above-mentioned modified silicone resin (C) by carrying out vinyl polymerization of the above-mentioned vinyl polymer (B).

[Claim 6]A manufacturing method of the hardenability constituent according to claim 2 carrying out vinyl polymerization of the above-mentioned vinyl polymer (B) under existence of the

above-mentioned silanizing urethane system resin (A) and modified silicone resin (C).

[Claim 7]An adhesion method pasting an adherend comrade together before it applies the hardenability constituent according to claim 1 or 2 at least to one side of an adherend and tackiness is revealed.

[Claim 8]An adhesion method characterized by pasting an adherend comrade together after taking time every predetermined coating until it applies the hardenability constituent according to claim 1 or 2 at least to one side of an adherend and tackiness is revealed.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention is excellent in the elongation of the exfoliation adhesive property and adhesion to various adherends, and a hardened material, and is applied and placed, and relates to the adhesive strength after time (open time) at the hardenability constituent whose viscosity before hardening is low viscosity in addition, its manufacturing method, and the adhesion method using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]The principal chain obtained by making the aminosilane which had a specific substituent in the urethane prepolymer of an isocyanate group end react, [polyoxyalkylene structure] Since the silanizing urethane system resin which has a reactive silicon group has a urethane bond, although the adhesion to various adherends is good, it has the problem that the elongation of a hardened material is not good. In order to solve this problem, the vinyl polymer which has a reactive silicon group in a molecule is combined with this silanizing urethane system resin, and the technique of obtaining the hardened material excellent in elongation is devised (Patent Application No. 2001-9983). However, in this hardenability constituent, if apply and place, and the adhesive strength after time (open time) is inferior, and also it is going to improve an adhesive property and a reactive silicon group is introduced into a vinyl polymer in large quantities, it has the fault that a hardened material becomes weak firmly again and an improvement of adhesive strength cannot be aimed at.

[0003]

[Problem to be solved by the invention][this invention] [in the above-mentioned hardenability constituent] [by using a specific vinyl polymer] It excels in the elongation of the exfoliation adhesive property and adhesion to various adherends, and a hardened material which conquered the above fault, And let it be SUBJECT (purpose) to provide the hardenability constituent which applies and places and is excellent in the adhesive strength after time (open time), the hardenability constituent whose viscosity before hardening is low viscosity by in addition using modified silicone resin together, its manufacturing method, and the adhesion

method using it.

[0004]

[Means for solving problem]In [in order to attain above-mentioned SUBJECT (purpose), as a result of this invention persons' repeating research wholeheartedly] the hardenability constituent of conventional technology, In addition to this, with ** reactive silicon group to a vinyl polymer ** (thio) urethane bond, It excels in the elongation of an adhesive property and a hardened material by introducing one or more chosen from the nitrogen atom of an urea bond, substituted-ureas binding, and Michael addition reaction origin, or a sulfur atom, And it applies and places, excels in the adhesive strength after time, finds out that the hardenability constituent of low viscosity is obtained by using modified silicone resin together further, and came to complete this invention.

[0005]Namely, the above-mentioned hardenability resin composition if this invention is contained and required [the vinyl polymer (B) 5 - 500 mass parts characterized by comprising the following], wherein it contains the (III) modified silicone resin (C) 5 - 500 mass parts further.

(I) Silanizing urethane system resin (A) 100 mass part which a principal chain is a polyoxyalkylene polymer, has a reactive silicon group in the molecular terminal, and has substituted-ureas binding in a molecule.

(II) In a molecule, it is ** reactive silicon group.

In addition, one or more chosen from the nitrogen atom of ** (thio) urethane bond, an urea bond, substituted-ureas binding, and Michael addition reaction origin, or a sulfur atom.

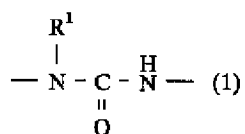
This invention is a manufacturing method of the above-mentioned hardenability resin composition carrying out vinyl polymerization of the above-mentioned vinyl polymer (B) under existence of the above-mentioned silanizing urethane system resin (A) and/or modified silicone resin (C). And this invention is an adhesion method pasting an adherend comrade together, before it applies the above-mentioned hardenability resin composition at least to one side of an adherend and tackiness is revealed, or after tackiness is revealed.

[0006]

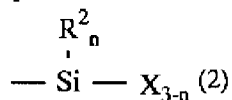
[Mode for carrying out the invention]Hereafter, each composition of this invention is explained in detail.

(I) A principal chain is a polyoxyalkylene polymer and it has a reactive silicon group in the molecular terminal, There are only a silanizing urethane system resin (A) (less or equal which has substituted-ureas binding, and silanizing urethane system resin (A) in a molecule. About),
[this silanizing urethane system resin (A)] A principal chain is a polyoxyalkylene polymer and it is urethane system resin (A) which has a group denoted by the group and following general formula (2) which are expressed with a following general formula (1) to the intramolecular.

[Chemical formula 1]



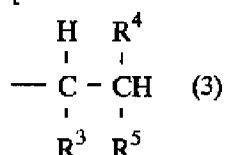
[Chemical formula 2]



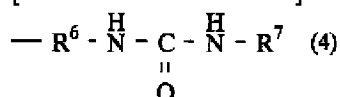
R¹ However, a following general formula (3), a following general formula (4), a following general formula (5), or the substitution of a group, a phenyl group, or 1-20 carbon numbers denoted by a following general formula (6) or an unsubstituted organic group -- R² shows the substitution of 1-20 carbon numbers, or an unsubstituted organic group, X shows a hydroxyl group or a hydrolytic group, and n shows 0, 1, or 2, respectively.

[0007]

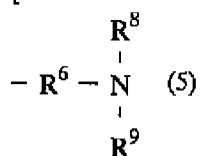
[Chemical formula 3]



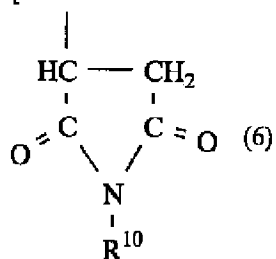
[Chemical formula 4]



[Chemical formula 5]



[Chemical formula 6]

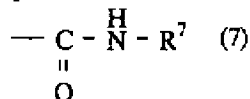


However, as for R³, R⁴ a hydrogen atom or -COOR¹¹, [a hydrogen atom or a methyl group]

As for R⁵, R⁶ -COOR¹² or a nitrile group, [a divalent organic group the substitution of 1-20

carbon numbers, or unsubstituted] The group as which R^8 and R^9 are expressed in the above-mentioned general formula (3) or a following general formula (7) in the organic group in which R^7 may also contain a with a molecular weight of 500 or less silicon atom. (however, R^7 is the above and the meaning.) -- R^{10} shows a univalent organic group the substitution of a phenyl group, a cyclohexyl group, or the carbon numbers 1-20, or unsubstituted, respectively, and R^{11} and R^{12} show a with a molecular weight of 500 or less organic group, respectively.

[Chemical formula 7]



[0008]As a hydrolytic group of X in the above-mentioned general formula (2), although an alkoxy group, an acetoxy group, an oxime group, etc. can mention, especially an alkoxy group is preferred. The principal chain of silanizing urethane system resin (A) is a polyoxyalkylene polymer, The compound which has one or more groups chosen as the intramolecular from a hydroxyl group, a first-class amino group, or the second class amino group. It may be called (less or equal and a compound (a). As) polyisocyanate compound. It may be called (less or equal and a compound (b). It can be made to be able to react as), and a urethane prepolymer can be manufactured, and also it can manufacture by making the compound (it may be hereafter called a compound (c).) denoted by the urethane prepolymer and a following general formula (8) react. (The resin shown in the patent No. 3030020 gazette is contained.)

As a polyoxyalkylene polymer used as the raw material of a compound (a), the thing of the hydroxyl group end which makes monoepoxide etc. react to an initiator and is manufactured is preferred under existence of a catalyst. As an initiator, the hydroxy compound etc. which have one or more hydroxyl groups can be used.

[0009]As monoepoxide, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, hexyleneoxide, etc. tetrahydrofuran, etc. can be used together. As a catalyst, alkali metal catalysts, such as a potassium system compound and a caesium system compound, a composite metal cyanides complex compound catalyst, and a metal porphyrin catalyst are mentioned. As a composite metal cyanides complex compound catalyst, the complex and ether which use zinc hexa cyanocobaltate as a principal component, and/or an alcoholic complex are preferred. The presentation of ether and/or an alcoholic complex can use what is essentially indicated to JP,S46-27250,B. As ether, ethylene glycol wood ether (glyme), diethylene glycol wood ether (jig lime), etc. are preferred, and especially glyme is preferred from a point of the handling at the time of manufacture of a complex. Although what is indicated, for example to JP,H4-145123,A can be used as an alcohol, especially tert-butanol is preferred.

[0010]Especially as the above-mentioned raw material polyoxyalkylene polymer, it is preferred

500-30,000, and that a number average molecular weight uses the thing of 2,000-20,000. A raw material polyoxyalkylene polymer has that preferred whose functional group number is two or more, and copolymer, such as polyoxyethylene, polyoxypropylene, polyoxy butylene, polyoxy hexylene, and polyoxy tetramethylen, is specifically mentioned. A desirable raw material polyoxyalkylene polymer is the polyoxypropylene polyol especially polyoxypropylene diol, and polyoxypropylene triol of 2 - 6 value. the compound (a) is marketed (for example, P-2000 and a P-3000:trade name.) The Asahi Denka Kogyo K.K. make, PML-3005, PML-3010, PML-3012, PML-4002, PML-4010, PML-5005 : A trade name, The Asahi Glass [Co., Ltd.] make, Sumiphen3600, Sumiphen3700, SBU-Polyol0319: A trade name, the Sumitomo Beyer urethane company make, etc. can use them in this invention. the polyoxypropylene (Jeffamine D-230, D-400, and a D-2000:trade name.) which has the 1st class amino group in an end Polyoxypropylene made in SUNTECHNO Japan or with the 2nd class amino group () [2000 / Jeffamine D-230, D-400, and / (same as the above) / D-] It can obtain by the method to which one sort chosen from alpha, a beta-unsaturated carbonyl compound, diester maleate, and acrylonitrile or two sorts or more are made to react. It can use.

[0011]As a compound (b), a diisocyanate compound, the polyisocyanate compound except a diisocyanate compound, others, etc. are mentioned. As a diisocyanate compound, aliphatic series, alicyclic, aroma aliphatic series, an aromatic diisocyanate compound, etc. are mentioned, for example. Hereafter, those examples are given.

Aliphatic series diisocyanate compound : Trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, Hexamethylene di-isocyanate, pentamethylene diisocyanate, 1,2-propylene diisocyanate, 1,2-butylene diisocyanate, 2,3-butylene diisocyanate, 1,3-butylene diisocyanate, 2 and 4, 4- or 2 and 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 6-diisocyanato methyl caproate, etc.

[0012]Cycloaliphatic diisocyanate compound : 1,3-cyclopentene diisocyanate, 1,4-cyclohexane diisocyanate, 1,3-cyclohexane diisocyanate, A 3-isocyanatemethyl-3,5,5-bird methylcyclohexyl isocyanate, A 4,4'-methylenescrew (cyclohexyl isocyanate), methyl-2,4-cyclohexane diisocyanate, Methyl-2,6-cyclohexane diisocyanate, 1,3-bis(isocyanatemethyl)cyclohexane, 1,4-bis(isocyanatemethyl)cyclohexane, isophorone diisocyanate, etc. Aroma aliphatic series diisocyanate compound : 1 and 3- or 1, and 4-xylylene diisocyanate or those mixtures, omega and omega'-diisocyanate 1,4-diethylbenzene, 1,3-, 1,4-bis(1-isocyanate 1-methylethyl) benzene, or those mixtures. Aromatic diisocyanate compound : m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 2,4- or 2,6-tolylene diisocyanate, 4,4'-toluidine diisocyanate, 4-4'-diphenyletherdiisocyanate, etc.

As a polyisocyanate compound except a diisocyanate compound, aliphatic series, alicyclic, aroma aliphatic series, an aromatic polyisocyanate compound, etc. are mentioned, for

example.

[0013] Hereafter, those examples are given.

Aliphatic polyisocyanate compound : Lysine ester tri-isocyanate, 1,4,8-tri-isocyanate octane, 1,6,11-tri-isocyanate undecane, 1,8-diisocyanate 4-isocyanatemethyloctane, 1,3,6-tri-isocyanate hexane, 2,5,7-trimethyl-1,8-diisocyanate 5-isocyanatemethyloctane, etc.

[0014] Alicyclic polyisocyanate compound : 1,3,5-tri-isocyanate cyclohexane, 1,3,5-trimethylisocyanate cyclohexane, a 3-isocyanate 3,3,5-trimethylcyclohexyl isocyanate, 2-(3-isocyanatepropyl)-2,5-bis(isocyanatemethyl)-bicyclo [2, 2, 1] heptane, 2-(3-isocyanatepropyl)-2,6-bis(isocyanatemethyl)-bicyclo [2, 2, 1] heptane, 5-(2-isocyanateethyl)-2-isocyanatemethyl-3-(3-isocyanatepropyl)-Bicyclo [2, 2, 1] heptane, 6-(2-isocyanateethyl)-2-isocyanatemethyl-3-(3-isocyanatepropyl)-Bicyclo [2, 2, 1] heptane, 5-(2-isocyanateethyl)-2-isocyanatemethyl-2-(3-isocyanatepropyl)-Bicyclo [2,2,1] heptane, 6-(2-isocyanateethyl)-2-(3-isocyanatepropyl)-bicyclo [2, 2, 1] heptane, etc.

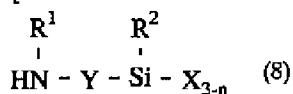
[0015] Aromatic aliphatic polyisocyanate compound: 1,3,5-tri-isocyanate methylbenzene etc.

Aromatic-polyisocyanate compound: Triphenylmethane 4,4', 4''-tri-isocyanate, 1,3,5-tri-isocyanate benzene, 2,4,6-tri-isocyanate toluene, and 4,4'-diphenylmethane 2,2' and 5,5'-tetraisocyanate etc.

Other polyisocyanate compounds: Diisocyanate containing sulfur atoms, such as phenyl diisothiocyanate.

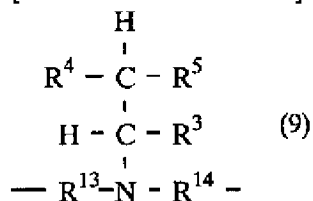
[0016] A compound (c) is a compound denoted by a following general formula (8).

[Chemical formula 8]

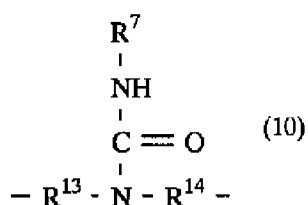


However, R^1 , R^2 , X, and n are the above-mentioned regulation and the meaning, and Y shows the group denoted by an organic group, a following general formula (9), or a following general formula (10) divalent [the substitution of 1-20 carbon numbers or unsubstituted], respectively.

[Chemical formula 9]



[Chemical formula 10]



However, R^3 , R^4 , R^5 , and R^7 are the above-mentioned regulation and the meaning, and R^{13} and R^{14} show a divalent organic group the substitution of 1-10 carbon numbers, or unsubstituted.

[0017]As an example of a compound (c), N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(n-butyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(n-butyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-ethylamino isobutyl trimethoxysilane, N-methylamino propylmethyl dimethoxysilane, N-methylamino propyltrimethoxysilane, bis(trimethoxysilylpropyl)amine, etc. are mentioned.

[0018]<<In addition, the compound (c) denoted by the above-mentioned general formula (8) can also be manufactured by the method of the following (1) - (7).

(1) The compound (compound (d)) which has a group as which R^1 is expressed in the above-mentioned general formula (3), a compound first class amino group whose Y is a divalent organic group and a hydrolytic group content silicon group, or one hydroxyl group content silicon group (preferably hydrolytic group content silicon group), respectively, alpha of it and a chemical equivalent, a beta-unsaturated carbonyl compound (compound (e)), Method (2) R^1 to which one sort chosen from diester maleate (compound (f)) and acrylonitrile or two sorts or more are made to react is shown by the above-mentioned general formula (3), The compound (compound (g)) which has one the compound first class amino group, the second class amino group and hydrolytic group content silicon group, or hydroxyl group content silicon group (preferably hydrolytic group content silicon group) Y is indicated to be with the above-mentioned general formula (9), respectively, A method to which one sort chosen from the compound (e) of the first-class amino group in a compound (g) and the second class amino group, and a chemical equivalent, a compound (f), and acrylonitrile or two sorts or more are made to react [0019](3) The compound compound (g) in which R^1 is shown by the above-mentioned general formula (3), and Y is shown with the above-mentioned general formula (10), After making one sort chosen from the first-class amino group in a compound (g), the compound (e) of a chemical equivalent, a compound (f), and acrylonitrile, or two sorts or more react, Method (4) R^1 to which the mono- isocyanate compound (compound (h)) denoted by formula R^7NCO (R^7 is the above and the meaning) of the second class amino group in a compound (g) and a chemical equivalent is made to react is shown by the above-mentioned general formula (4), A method to which Y makes the compound compound (g) which is a

divalent organic group, and the first-class amino group in a compound (g) and the compound (h) of a chemical equivalent react [0020](5) The compound compound (g) whose $Y R^1$ is shown by the above-mentioned general formula (5), and R^8 in a general formula (5) and R^9 are shown by the above-mentioned general formula (3), and is a divalent organic group, Method (6) R^1 to which one sort chosen from the first-class amino group in a compound (g), the compound (e) of two chemical equivalents, a compound (f), and acrylonitrile or two sorts or more are made to react is shown by the above-mentioned general formula (5), And the compound compound (g) whose $Y R^8$ in a general formula (5) is shown by the above-mentioned general formula (3), R^9 is shown by the above-mentioned general formula (7), and is a divalent organic group, How to make the compound (h) of a chemical equivalent react to the second class amino group generated by this reaction after making one sort chosen from the first-class amino group in a compound (g), the compound (e) of a chemical equivalent, a compound (f), and acrylonitrile, or two sorts or more react.

(7) A method to which R^1 is shown by the above-mentioned general formula (6), and Y makes the compound compound (d) which is a divalent organic group, and the first-class amino group in a compound (d) and the maleimide compound (compound (i)) of a chemical equivalent react.

[0021]As a compound (d), gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, aminophenyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0022]As a compound (e), an acrylic (meta) compound, a vinyl ketone compound, a vinyl aldehyde compound, other compounds, etc. are mentioned. (Meta) As an acrylic compound, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Pentyl (meta) acrylate, amyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, heptyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, nonyl (meta) acrylate, decyl (meta) acrylate, Isodecyl (meta) acrylate, undecyl (meta) acrylate, Dodecyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, Stearyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, Butoxy ethyl (meta) acrylate, ethoxy diethylene glycol (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, phenoxyethyl (meta) acrylate, polyethylene glycol (meta) acrylate, Polypropylene glycol (meta) acrylate, methoxy ethylene glycol (meta) acrylate, Ethoxyethylene glycol (meta) acrylate, methoxy polyethylene glycol (meta) acrylate, Methoxy polypropylene glycol (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, Dicyclopentanil(metha)acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, Tricyclo deca nil (meta) acrylate, bornyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, diacetone (meta) acrylate, Isobutoxymethyl (meta) acrylate, N-vinyl pyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N-vinylformaldehyde, N,N-dimethylacrylamide, t-

octylacrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, The others which are diethyl aminoethyl (meta) acrylate, 7-amino-3,7-dimethyloctyl (meta) acrylate, N,N-dimethyl(meta) acrylamide, N,N'-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, acryloyl morpholine, etc., trade name [by Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.]: -- ARONIKKUSU M-102,M-111,M-114,M-the trade name:screw coat 3700 grade by 117, trade name:kaya hard TC110S by Nippon Kayaku Co., Ltd., R629, R644, and the Osaka Organic Chemistry Division company is mentioned.

[0023]Trimethylolpropane bird (meta) acrylate, pentaerythritol (meta) acrylate, Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, ethylene glycol di(metha)acrylate, Tetraethylene glycol di(metha)acrylate, poly ethylene glycol di(metha)acrylate, 1, 4-butanediol di(metha)acrylate, 1,6-hexanediol di (metha)acrylate, Neopentyl glycol di(metha)acrylate, trimethylolpropane bird oxyethyl (meta) acrylate, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, Tris (2-hydroxyethyl) isoSHIANURETOJI (meta) acrylate, [as a commercial item of polyfunctional compounds, such as tricyclodecane dimetha- NORUJI (meta) acrylate and epoxy (meta) acrylate which made acrylate (meta) add to the guru SHIJIRU ether of bisphenol A, and this polyfunctional compound] Mitsubishi Chemical trade name: -- YUPIMA UV, SA1002, SA2007, and the trade name:screw coat 700 by the Osaka Organic Chemistry Division company. The trade name by Nippon Kayaku Co., Ltd. : Kaya hard . The trade name R604, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, HX-620, D-310, D-330, and by Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.: ARONIKKUSU M-210, M-215, M-315, and M-325 grade are mentioned.

[0024]The gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane which has alkoxy silyl groups besides the above-mentioned compound, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-methacryloxy-methyl dimethoxysilane, gamma-methacryloxy-methyldiethoxysilane, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-acryloxy methyl dimethoxysilane, etc. are mentioned. As a vinyl ketone compound, vinylacetone, vinyl ethyl ketone, vinyl butyl ketone, etc., [as a vinyl aldehyde compound] Acrolein, methacrolein, crotonaldehyde, etc., [as other compounds] Maleic anhydride, itaconic acid anhydride, itaconic acid, crotonic acid, N-methylolacrylamide, Diacetone acrylamide, N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N,N-diethylacrylamide, N-t-octylacrylamide, N-isopropylacrylamide, etc. are mentioned.

[0025]The compound which contains a fluorine atom, a sulfur atom, or a phosphorus atom in its inside besides the above-mentioned compound is also contained. As a compound containing a fluorine atom, acryloxyethyl (meta) phenyl acid phosphate etc. are mentioned as a compound in which perfluoro octylethyl (meta) acrylate, trifluoroethyl (meta) acrylate, etc. contain a phosphorus atom. the inside of the above-mentioned compound (e) -- the ease of carrying out of a reaction -- it being marketed widely and, [point / of the ease of acquisition] Methyl acrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, t-butyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, laurylacrylate, etc. are preferred. Among this, methyl acrylate and ethyl

acrylate are preferred for especially giving fast curability, and 2-ethylhexyl acrylate and laurylacrylate are preferred for especially giving plasticity. a compound (e) -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0026]as a compound (f) and (diester maleate), dimethyl maleate, diethyl maleate, dibutyl maleate, di-2-ethylhexyl maleate, dioctyl maleate, etc. are mentioned -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. the inside of these -- the ease of carrying out of a reaction -- it is marketed widely and dimethyl maleate, diethyl maleate, dibutyl maleate, and di-2-ethylhexyl maleate are preferred from a point of the ease of acquisition. a compound (f) -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0027]As a compound (g), N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, N-3-[amino (dipropyleneoxy)] aminopropyl trimethoxysilane, (Aminoethyl aminomethyl) Phenethyl trimethoxysilane, N-(6-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-11-aminoundecyl trimethoxysilane, In addition, the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make which is special aminosilane, Trade name: KBM6063, X-12-896, KBM576, X-12-565, X-12-580, X-12-5263, KBM6123, X-12-575, X-12-562, X-12-5202, X-12-5204, and KBE9703 grade are mentioned. the inside of the above-mentioned compound (g) -- the ease of carrying out of a reaction -- it being marketed widely and, [point / of the ease of acquisition] N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, and N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane are preferred.

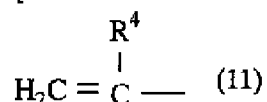
[0028]As a compound (h), ethyl isocyanate, isocyanic acid n-hexyl, Isocyanic acid n-dodecyl, isocyanic acid p-tosyl, The isocyanatesilane etc. which are isocyanic acid n-hexyl, benzyl isocyanate, 2-methoxyphenyl isocyanate, such as trade name:KBM9007 by others and Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. (gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane), are mentioned. As compound (i), N-phenylmaleimide, N-cyclohexyl maleimide, hydroxyphenyl monomaleimide, N-Laurel maleimide, diethylphenyl monomaleimide, N-(2-chlorophenyl) maleimide, etc. are mentioned. What is necessary is just to perform the method of making the>> above-mentioned compound (a) and the above-mentioned compound (b) react, and making it into a urethane prepolymer according to the usual method of making a polyol compound and a polyisocyanate compound react and manufacturing a urethane prepolymer. The method of making the above-mentioned compound (c) and a urethane prepolymer react, and using as silanizing urethane system resin (A) is 50-100 **, and what is necessary is just to perform it for for 30 minutes to 3 hours.

[0029]In addition to this, in a molecule, with ** reactive silicon group (II) ** (thio) urethane bond, The vinyl polymer (B) which has one or more chosen from the nitrogen atom of an urea bond,

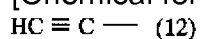
substituted-ureas binding, and Michael addition reaction origin, or a sulfur atom. There are only (less or equal and a vinyl polymer (B). About), [this vinyl polymer (B)] It is a vinyl polymer which consists or more of one chosen from the copolymer of following (b-1)/(b-3), the copolymer of (b-2)/(b-3), and the copolymer of (b-1)/(b-2)/(b-3).

(b-1): Compound which has group and isocyanate group which are shown in ** same intramolecular with following general formula (11) or (12), ** The hydrolytic silicon group content unsaturated organic compound produced by making the compound shown by a following general formula (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), or (20) react [0030]

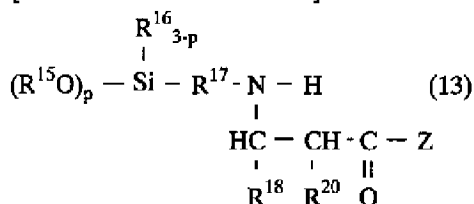
[Chemical formula 11]



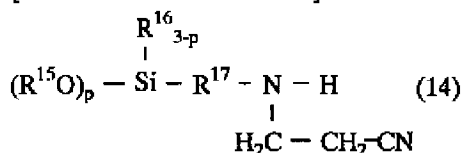
[Chemical formula 12]



[Chemical formula 13]

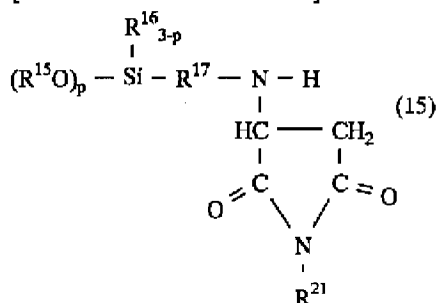


[Chemical formula 14]

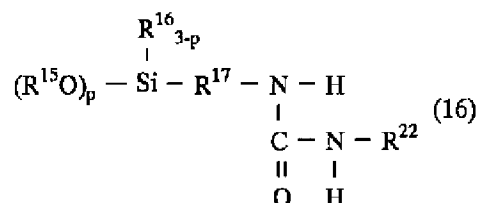


[0031]

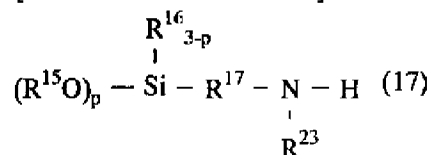
[Chemical formula 15]



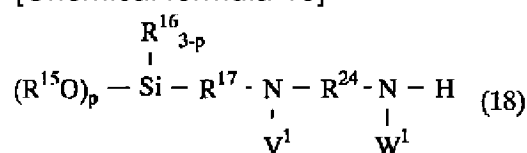
[Chemical formula 16]



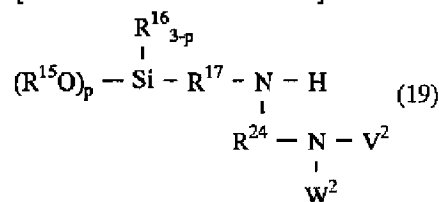
[Chemical formula 17]



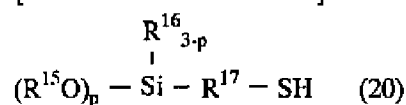
[Chemical formula 18]



[Chemical formula 19]



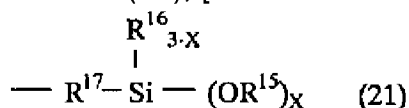
[Chemical formula 20]



[0032] However, R⁴ in the above-mentioned general formula (11) is the above and the meaning, The above-mentioned general formula (13) R¹⁵ in - (20), [a hydrogen atom or the alkyl group of 1-6 carbon numbers] R¹⁶, [a hydrogen atom, the alkyl group of 1-20 carbon numbers, an aryl group, or an aralkyl group] [p] [the alkylene group or allylene group in which R¹⁷ may have a side chain of 1-10 carbon numbers in the integer of 1-3] [R¹⁸] [the group (R¹⁹ shows a with a molecular weight of 500 or less organic group.) shown by hydrogen atom or formula-COOR¹⁹] As for R²⁰, R²¹ a hydrogen atom or a methyl group A phenyl group, [the organic group of the substitution of a cyclohexyl group or the carbon numbers 1-20, or unsubstituted monovalence] R²² shows the alkyl group of 1-10 carbon numbers, an aryl group, or an aralkyl group, R²³ shows the substitution of a hydrogen atom, a phenyl group, or

1-20 carbon numbers, or an unsubstituted organic group, and R^{24} shows the organic group of with a molecular weight of 500 or less substitution or unsubstituted bivalence, respectively.

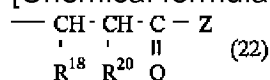
[0033]Z is a hydrogen atom, OR^{25} , R^{25} , or NH_2 , and R^{25} shows the group shown with a hydrogen atom, a with a molecular weight of 500 or less organic group, or a following general formula (21), [Chemical formula 21]



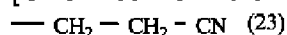
(However, R^{15} , R^{16} , or R^{17} is the above and the meaning, and X is an integer of 1-3.)

[0034][V^1 , W^1 V^2 , and W^2] The group shown by a following general formula (22), (23), (24), or (25) is shown, respectively, and, [W^2] When V^2 is a following general formula (22), a following general formula (22), (23), (24) Or when (25) V^2 is a following general formula (23), following general formula (22), (23), (24), or (25) V^2 is a following general formula (24) and following general formula (22), (23), or (24) V^2 is a following general formula (25), a hydrogen atom is shown, respectively.

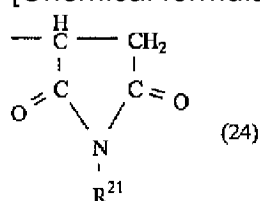
[Chemical formula 22]



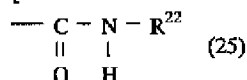
[Chemical formula 23]



[Chemical formula 24]



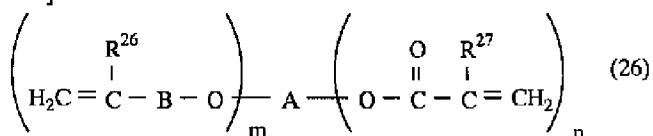
[Chemical formula 25]



However, R^{18} in the group shown by the above-mentioned general formula (22), (23), (24), and (25), R^{20} , R^{21} , R^{22} , and Z are the above and the meaning.

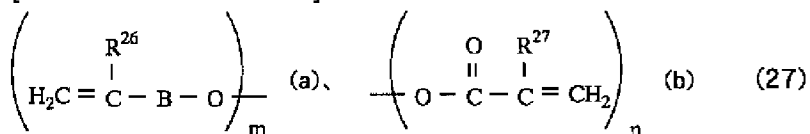
[0035](b-2): Multivalent (meta) acrylate system compound or multivalent allyl system compound shown with ** following general formula (26), ** The hydrolytic silicon group content

unsaturated organic compound produced by making the compound shown by the above-mentioned general formula (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), or (20) react[Chemical formula 26]



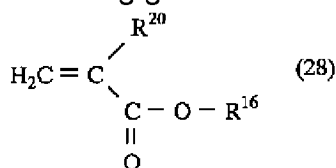
[A] [however the residue of acrylic or an allyl system compound which has a group shown in a molecular terminal with the following general formula (27) and (a), and a group shown in other molecular terminals with the following general formula (27) and (b) (meta)] When B of R²⁶ is -CO- about -CO- or -CH₂- and a hydrogen atom or a methyl group, and B of B are -CH₂-, R²⁷ shows a hydrogen atom, the alkyl group of 1-10 carbon numbers, an aryl group, or an aralkyl group, and m and n show the integer of 1-3 for a hydrogen atom, respectively.

[Chemical formula 27]



However, R²⁶ in the above-mentioned general formula (27) and R²⁷ are the above and the meaning.

[0036](b-3): Polymerization nature vinyl group content compound which has structure of following general formula (28) [Chemical formula 28]



However, R²⁰ in the above-mentioned general formula (28) and R¹⁶ are the above and the meaning.

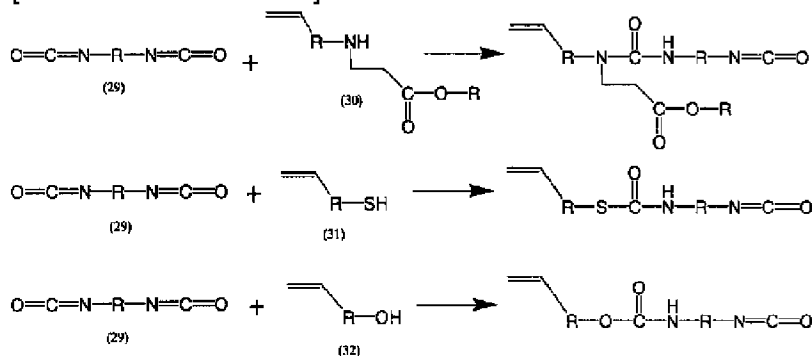
[0037]Next, each of the above (b-1), (b-2), and (b-3) is explained in detail using an example.

(b-1) The group and isocyanate group which are shown in ** same intramolecular with the above-mentioned general formula (11) or (12) about synthesis of a hydrolytic silicon group content unsaturated organic compound about the compound which it has, [as an example of the above-mentioned compound] The m-isopropenyl- alpha, alpha-dimethylbenzyl isocyanate, 2-METAKURIRO yloxy ethylisocyanate, etc. are mentioned, and these can use a commercial item (for example, a m-TMI:trade name, the Takeda Chemical Industries [, Ltd.] make, currant MOI: a trade name, the Showa Denko K.K. make). <<The compound which, in addition, has

the group and isocyanate group which are shown with the ** above-mentioned general formula (11) or (12) can also be manufactured by the method shown, for example in the following synthetic reaction types. (About each compound in the following synthetic reaction type, it is called the compound shown by general formula (29) - (32) based on the number of (29) - (32) appended to them.)

[0038]

[Chemical formula 29]



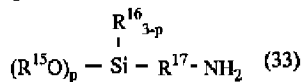
[0039] Although the method to which the compound shown by the diisocyanate compound shown with the above-mentioned general formula (29) and above-mentioned general formula (30) - (32) is made to react is performed at 20-100 °C for 1 to 200 hours, it may be made to react exceeding 200 hours, or may make polymerization inhibitor exist satisfactorily at all depending on the case. as the diisocyanate compound shown with the above-mentioned general formula (29) -- the above -- the compound (b) of silanizing urethane system resin (A), etc. are raised. As a compound shown with the above-mentioned general formula (30), a reactant with acrylamide, allylamine, allylamine, acrylic acid (meta), methacrylic acid, acrylic ester, or methacrylic acid ester, etc. are mentioned. Furfuryl mercaptan, allyl mercaptan, etc. are mentioned as a compound shown with the above-mentioned general formula (31).

[0040] [as a compound shown with the above-mentioned general formula (32)] 4-hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-alkoxypropyl acrylate, Methacrylic acid-2-hydroxyethyl, methacrylic acid-2-hydroxypropyl, Hydroxy group content (meta) acrylate, such as N-methyl roll acrylamide, Allyl alcohol, allylphenol, eugenol, hydroxystyrene, 3-methyl-1-butyn-3-ol, 3-methyl-1-pentyn-3-ol, 3,5-dimethyl- 1-hexyne 3-ol, propargyl alcohol, 2-methyl-3-butyn-2-ol, undecylenic acid, acrylic acid, Methacrylic acid, 2-butene acid, furfuryl alcohol, the 9-decenol 1, 5-hexen-1-ol, 2-hydroxyethyl vinyl ether, 4-hydroxybutyl vinyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, etc. are mentioned. >>

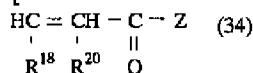
[0041]** The above-mentioned general formula (13), (14), (15), (16), (17), The compound shown with a following general formula (33) about the compound shown with the above-mentioned general formula (13) about the compound shown by (18), (19), or (20) and the compound shown with a following general formula (34) can be manufactured by reacting.

However, R^{15} in a following general formula (33), R^{16} , R^{17} , p and R^{18} in a following general formula (34), R^{20} , and Z are the above and the meaning.

[Chemical formula 30]



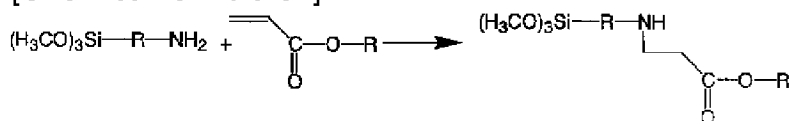
[Chemical formula 31]



The reaction of the compound shown with the above-mentioned general formula (33) and the compound shown with the above-mentioned general formula (34) is performed at 20-100 °C for 1 to 200 hours.

[0042] It is as follows if an example of the synthetic reaction type (Michael addition reaction) is shown.

[Chemical formula 32]



[as a compound shown with the above-mentioned general formula (33)] gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, aminophenyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0043] As a compound shown with the above-mentioned general formula (34), an acrylic (meta) compound, a vinyl ketone compound, a vinyl aldehyde compound, other compounds, diester maleate, etc. are mentioned. (Meta) As an acrylic compound, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Pentyl (meta) acrylate, amyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, heptyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, nonyl (meta) acrylate, Decyl (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, undecyl (meta) acrylate, Dodecyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, Stearyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, Butoxy ethyl (meta) acrylate, ethoxy diethylene glycol (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, phenoxyethyl (meta) acrylate, polyethylene glycol (meta) acrylate, Polypropylene glycol (meta) acrylate, methoxy ethylene glycol (meta) acrylate, Ethoxyethylene glycol (meta) acrylate, methoxy polyethylene glycol (meta) acrylate, Methoxy polypropylene glycol (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, Dicyclopentanil(metha)acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, Tricyclo deca nil (meta) acrylate, bornyl (meta) acrylate, Isobornyl

(meta) acrylate, diacetone (meta) acrylate, Isobutoxymethyl (meta) acrylate, N-vinyl pyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N-vinylformaldehyde, N,N-dimethylacrylamide, t-octylacrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, The others which are diethyl aminoethyl (meta) acrylate, 7-amino-3,7-dimethyloctyl (meta) acrylate, N,N-dimethyl(meta) acrylamide, N,N'-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, acryloyl morpholine, etc., trade name [by Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.]: -- ARONIKKUSU M-102,M-111,M-114,M-the trade name:screw coat 3700 grade by 117, trade name:kaya hard TC110S by Nippon Kayaku Co., Ltd., R629, R644, and the Osaka Organic Chemistry Division company is mentioned.

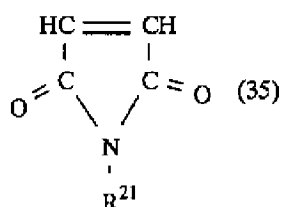
[0044]The gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane which has alkoxy silyl groups besides the above-mentioned compound, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-methacryloxy-methyl dimethoxysilane, gamma-methacryloxy-methyldiethoxysilane, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-acryloxy methyl dimethoxysilane, etc. are mentioned. As a vinyl ketone compound, vinylacetone, vinyl ethyl ketone, vinyl butyl ketone, etc., [as a vinyl aldehyde compound] Acrolein, methacrolein, crotonaldehyde, etc., [as other compounds] Maleic anhydride, itaconic acid anhydride, itaconic acid, crotonic acid, N-methylolacrylamide, Diacetone acrylamide, N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N,N-diethylacrylamide, N-t-octylacrylamide, N-isopropylacrylamide, etc. are mentioned.

[0045]The compound which contains a fluorine atom, a sulfur atom, or a phosphorus atom in its inside besides the above-mentioned compound is also contained. As a compound containing a fluorine atom, acryloxyethyl (meta) phenyl acid phosphate etc. are mentioned as a compound in which perfluoro octylethyl (meta) acrylate, trifluoroethyl (meta) acrylate, etc. contain a phosphorus atom. As diester maleate, dimethyl maleate, diethyl maleate, dibutyl maleate, di-2-ethylhexyl maleate, dioctyl maleate, etc. are mentioned. the compound shown with the above-mentioned general formula (34) -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0046]The compound and acrylonitrile which are shown with the above-mentioned general formula (33) about the compound shown with the above-mentioned general formula (14) can be manufactured by reacting. Both reaction is performed at 20-100 °C for 1 to 200 hours. The compound shown with the above-mentioned general formula (33) about the compound shown with the above-mentioned general formula (15) and the compound shown with a following general formula (35) can be manufactured by reacting. R^{21} in a following general formula (35) is the above and the meaning. Both reaction is performed at 20-100 °C for 1 to 200 hours.

[0047]As a compound shown with a following general formula (35), N-phenylmaleimide, N-cyclohexyl maleimide, hydroxyphenyl monomaleimide, N-Laurel maleimide, diethylphenyl monomaleimide, N-(2-chlorophenyl) maleimide, etc. are mentioned.

[Chemical formula 33]



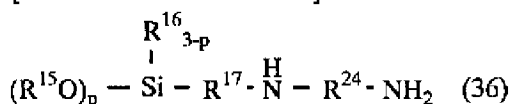
[0048]The mono- isocyanate compound shown by the compound and formula R^{22}NCO which are shown with the above-mentioned general formula (33) about the compound shown with the above-mentioned general formula (16) can be manufactured by reacting. R^{19} in the above-mentioned formula is the above and the meaning. Both reaction is performed at 20-100 °C for 1 to 200 hours. As a mono- isocyanate compound, ethyl isocyanate, isocyanic acid n-hexyl, isocyanic acid n-decyl, isocyanic acid p-tosyl, benzyl isocyanate, 2-methoxyphenyl isocyanate is mentioned.

[0049]About the compound shown with the above-mentioned general formula (17), gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-naphthyl gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(n-butyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-naphthyl gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(n-butyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-ethyl-gamma-aminoisobutyl trimethoxysilane, N-methyl-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-methyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

The compound shown with a following general formula (36) about the compound shown with the above-mentioned general formula (18) and (19), and the compound shown with the above-mentioned general formula (34), The compound or the above-mentioned mono- isocyanate compound shown with acrylonitrile and the above-mentioned general formula (35) can be manufactured by reacting. This reaction is performed at 20-100 °C for 1 to 200 hours.

[0050][as a compound shown with a following general formula (36)] N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl ethyldiethoxysilane, gamma-aminopropyl dimethyl methoxysilane, phenethyl (aminoethyl aminomethyl) trimethoxysilane, N-(6-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-11-aminoundecyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

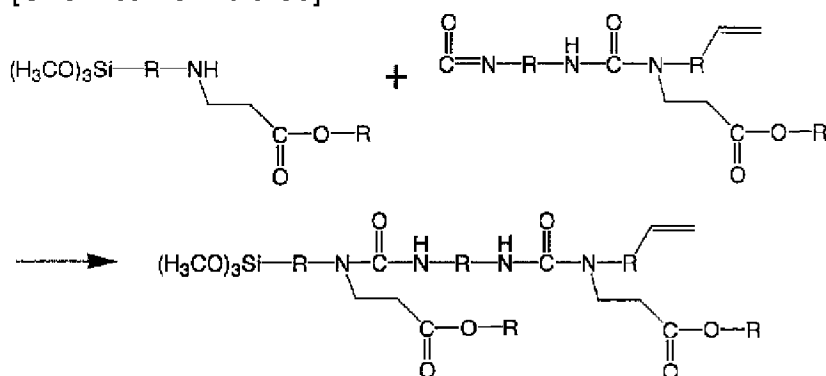
[Chemical formula 34]



[as a compound shown with the above-mentioned general formula (20) about the compound shown with the above-mentioned general formula (20)] Gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, gamma-mercapto propylmethyl diethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-mercaptopropyl triethoxysilane, etc. are mentioned.

[0051]** It is as follows if an example of the synthetic reaction type (generation of substituted-ureas binding) is shown about synthesis of (b-1) from the above-mentioned ** compound and the above-mentioned ** compound.

[Chemical formula 35]



[0052]Although the reaction of the compound (the above-mentioned ** compound) which has the group and isocyanate group which are shown with the above-mentioned general formula (11) or (12), and the compound (the above-mentioned ** compound) shown by above-mentioned general formula (13) - (20) is made at 20-50 °C for 1 to 200 hours, [a reaction] Even if it makes it react exceeding 200 hours, it is satisfactory in any way. Under the present circumstances, polymerization inhibitor may be made to exist depending on the case.

[0053](b-2) as the example of the multivalent (meta-) acrylate system compound shown with the ** above-mentioned general formula (26) about synthesis of a hydrolytic silicon group content unsaturated organic compound, or a multivalent allyl system compound -- butanediol. Hexandiol, ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, Triethylene glycol, tripropylene glycol, glycerol, Neopentyl glycol, trimethylolpropane, pentaerythritol, They are the polyacrylate or polymethacrylates of a polyol compound, such as dipentaerythritol, polyethylene glycol, and polypropylene glycol, For example, ethylene glycol di(metha)acrylate, triethylene glycol di(metha)acrylate, Neopentyl glycol di(metha)acrylate, trimethylolpropane bird (meta) acrylate, Pentaerythritol bird (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, The Kyoei Kagaku K.K. make which 1,6-hexanediol di(metha)acrylate etc. are mentioned and is marketed as acrylic acid adducts (meta) of poly glycidyl ether of the above-mentioned polyol compound, Trade name: It is usable in epoxy ester 40EM, 70PA, 200PA, 80MF, 3002M, 30002A, etc.

[0054]A multivalent allyl system compound is a compound whose end one end is an acrylyl group (meta) and has become an allyl group in addition to this at least to at least two ends of the above-mentioned multivalent (meta) acrylate system compound, such as the both ends,

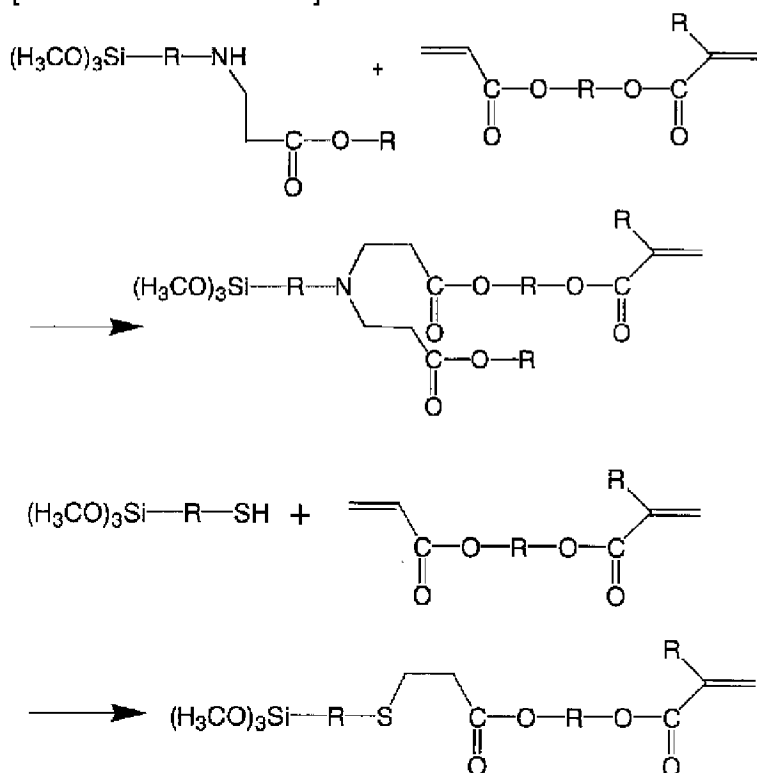
being acrylyl groups (meta). As those compounds, the compound in which the acrylyl group (meta) of one end of the above-mentioned example of a multivalent (meta) acrylate system compound is an allyl group is mentioned.

** the compound shown by the multivalent (meta-) acrylate system compound or multivalent allyl system compound shown with the above-mentioned general formula (26), the ** above-mentioned general formula (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), or (20) is reacted -- making (b-2) -- it is compounded.

[0055] Synthesis of (b-2) is made by reacting the compound of above-mentioned **, and the compound of above-mentioned ** at 20-50 ** for 1 to 200 hours. Even if it makes a reaction react exceeding 200 hours, it is satisfactory in any way. Under the present circumstances, it is as follows if an example of that synthetic reaction type (Michael addition reaction) (generation of the nitrogen atom of Michael addition reaction origin and a sulfur atom) in which polymerization inhibitor may be made to exist depending on the case is shown.

[0056]

[Chemical formula 36]



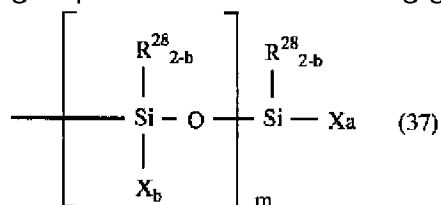
[0057](b-3) As an example of the above-mentioned polymerization nature vinyl group content compound, acrylic acid, methacrylic acid, acrylic ester, or methacrylic acid ester (these are hereafter described as acrylate (meta).) is mentioned about the polymerization nature vinyl group content compound of the above-mentioned general formula (28).

[0058](Meta) As acrylate, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta)

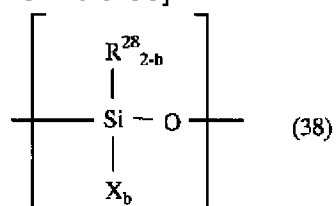
acrylate, isopropyl (meta) acrylate, N-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, sec-butyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, N-hexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Dodecyl (meta) acrylate, tetradecyl (meta) acrylate, Alkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid whose carbon number of alkyl groups, such as hexadecyl (meta) acrylate and octadecyl (meta) acrylate, is 1-20 pieces; Cyclohexyl acrylate, Cyclohexyl methacrylate, benzyl acrylate, benzyl methacrylate, Phenyl acrylate, phenyl methacrylate, isobornyl acrylate, Isobornyl methacrylate, dimethylamino ethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, tert-butylamino ethyl acrylate, tert-butylamino ethyl methacrylate, cyclohexylamino ethyl acrylate, Cyclohexylamino ethyl methacrylate, glycidyl acrylate, Glycidyl methacrylate, tetrahydrofuran acrylate, tetrahydrofuran methacrylate, Allyl acrylate, allyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, Hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl methacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Toagosei [trimethylolpropanetrimethacrylate and] make trade-name:M-110 and M-111, the trade name by a shell chemicals company: Veova 9 and Veova 10, trifluoroethylmethacrylate, etc. are mentioned. Not only one sort but two sorts or more can be used for these polymerization nature vinyl group content compound (b-3).

[0059](II) All of known methods, such as a radical polymerization, anionic polymerization, cationic polymerization, etc. which are usually carried out to the polymerization of these (b-1) - (b-3) a monomer, can be used for the method of polymerizing a vinyl polymer (B) about synthesis of a vinyl polymer (B). Especially 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis (2-methylbutyronitrile), 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis (2-methyl-4-trimethoxysilyl pent nitrile), 2,2'-azobis (2-methyl-4-methyl dimethoxy silyl pent nitrile), The trade name by Wako Pure Chemical Industries, Ltd. : VA-046B, VA-057, VA-061, VA-085, VA-086, VA-096, V-601, V-65, and the azo compound of VAm-110 grade, The radical polymerization method performed under existence of peroxide polymerization initiators, such as benzoyl peroxide, t-alkyl peroxy ester, acetyl peroxide, and diisopropyl peroxy carbonate, is preferred. Under the present circumstances, lauryl mercaptan, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, Gamma-mercaptpropylmethyl dimethoxysilane, thio- beta-naphthol, It can polymerize under existence of chain transfer agents, such as thiophenol, n-butyl mercaptan, ethyl thioglycolate, isopropylmercaptan, t-butyl mercaptan, and gamma-trimethoxysilylpropyl disulfide. As for especially a polymerization reaction, it is preferred to carry out at the temperature of 50-150 ** for several hours - tens hours 20-200 **. It can polymerize under existence of solvents, such as xylene, toluene, acetone, methyl ethyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate. It may remove by methods, such as vacuum distillation, after the end of a polymerization if needed, it mixes with urethane system resin (A) without removing these solvents, and these solvents are good also as a hardenability resin composition of this invention.

[0060](III), [the modified silicone resin (C) used for this invention about modified silicone resin (C)] It is an oxyalkylene system polymer (polyether) which has a reactive silicon group in a molecule, It is the polymer (usually called modified silicone resin.) indicated in JP,45-36319,B, 46-12154, the JP,H3-47825,A, the common one No. 72527 [three to], a 3-79627 gazette, etc. [0061]The reactive silicon group in this modified silicone resin (C) is the Tori ORGANO siloxy group shown with a following general formula (37), [Chemical formula 37]

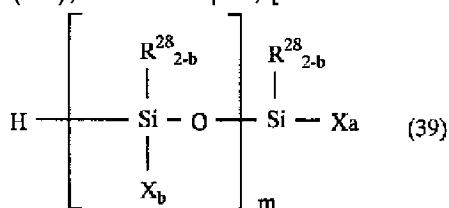


(When X are a hydroxyl group or a hydrolytic group among a formula and two or more pieces exist) [them] Even if it differs, R^{28} which may be the same is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, or $(\text{R}'')_3\text{-SiO}_2$ - (R'' is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) ['] three R'' may be the same and may differ -- as for 0, 1, 2, or 3b, a which may be the same as for them and may differ shows 0, 1, or 2. m pieces [Chemical formula 38]



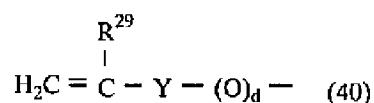
b which can be boiled and set may differ. m shows the integer of 0, or 1-19. However, $a + \sum b \geq 1$ shall be satisfied.

[0062]The hydrogenation silicon compound in which the oxyalkylene system polymer (polyether) which has such a reactive silicon group is shown with a following general formula (39), for example, [Chemical formula 39]



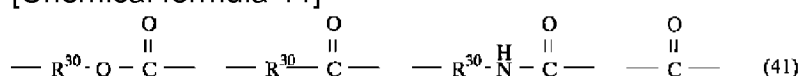
(In addition, R^{28} , X, a, b, and m are synonymous in the above-mentioned general formula (37).)

Polyether which has an olefin group shown with a following general formula (40), [Chemical formula 40]



[It is a group R^{29} is shown by the univalent organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20 among a formula, and Y is indicated to be with $-\text{R}^{30}-$, $-\text{R}^{30}\text{OR}^{30}-$, and a following general formula (41).

[Chemical formula 41]



(here, as for R^{30} , divalent hydrocarbon-group) of the carbon numbers 1-20 of the same kind or of a different kind and d express 0 or 1.]

It can manufacture by making platinum system compounds, such as platinum black, chloroplatinic acid, a platinum alcohol compound, a platinum olefin complex, a platinum aldehyde complex, and a platinum ketone complex, into a catalyst, and carrying out an addition reaction.

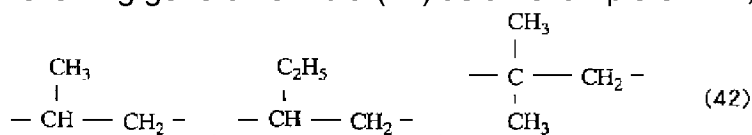
[0063] R^{28} in the above-mentioned general formula (39) The univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 of a different kind of the same kind or, For example, aryl groups, such as cycloalkyl group; phenyl groups, such as alkyl-group; cyclohexyl, such as methyl and ethyl; It is chosen out of aralkyl groups, such as benzyl, The TORI ORGANO siloxy group furthermore shown by formula $(\text{R}')_3\text{-SiO}-$ is also included (here, R' shows the univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 of a different kind of the same kind or).

Although X shows a silanol group or the group in which a hydrolysis of a different kind or of the same kind is possible, [in the above-mentioned general formula (39)] A halogen group, a hydride group, an alkoxy group, an acyloxy group, a KETOKISHI mate group, an amino group, an amide group, an aminooxy group, a sulfhydryl group, an alkenyloxy group, etc. are mentioned. [as a hydrogenation silicon compound shown with the above-mentioned general formula (39)] Specifically Trichlorosilane, methyl dichloro silane, dimethyl KURORU silane, Halogenation Silang, such as trimethylsiloxy dichloro silane; Trimethoxysilane, Triethoxysilane, methyl dimethoxysilane, phenyl dimethoxysilane, 1,3,3,5,5,7,7 - hepta-methyl- 1,1 Alkoxysilane, such as - dimethoxy tetra siloxane; [Methyl di acetoxysilane,] Acyloxy silane, such as trimethylsiloxy methyl acetoxysilane; Bis(dimethyl KETOKISHI mate)methylsilane, KETOKISHI mate silane, such as bis(cyclohexyl KETOKISHI mate)methylsilane and bis(diethyl KETOKISHI mate)trimethylsiloxy silane; Dimethylsilane, Trimethylsiloxy methylsilane and 1,1 - dimethyl- 3,3 Hydro-Silang, such as - dimethyldi siloxane; although alkenyloxy silane, such as bird (isopropenyl oxy) Silang, is mentioned, it is not limited to these.

[0064]In this method, after making the hydrogenation silicon compound of the above-

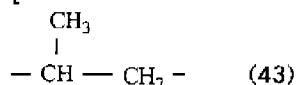
mentioned general formula (39), and the polyether which has an olefin group of the above-mentioned general formula (40) react, all X groups are convertible for the group which can be hydrolyzed or hydroxyl of further others in part. For example, it is more desirable to use it, changing into an alkoxy group, an acyloxy group, an aminooxy group, an alkenyloxy group, hydroxyl, etc., when X groups are a halogen group and a hydride group. In the above-mentioned general formula (40), R^{29} has a hydrogen atom or a preferred hydrocarbon group, and its hydrogen atom is especially preferred. Although Z is a divalent organic group of the carbon numbers 1-20 of the same kind or of a different kind, a hydrocarbon group including a hydrocarbon group and an ether linkage, an ester bond, a urethane bond, and carbonate binding is preferred. Especially a methylene group is preferred. [as a method of concrete manufacture of the polyether which has an olefin group shown with the above-mentioned general formula (40)] The method shown in JP,S54-6097,A, or ethylene oxide, When polymerizing epoxy compounds, such as propylene oxide, the method of introducing an olefin group into a side chain, etc. can be illustrated by adding olefin group content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether, and copolymerizing.

[0065]As for the principal chain of the polyether used by this invention, what has the repeating unit which is shown in general formula- R^{30} -O- (here, it is the most effective when the most is a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 although R^{30} is a divalent organic group), and which was combined chemically is essentially preferred. The group shown with $-CH_2-$ and a following general formula (42) as an example of R^{30} , [Chemical formula 42]



- $CH_2CH_2CH_2CH_2-$ etc. are mentioned. It may consist of one kind of these repeating units, and the polyether which consists of two or more kinds of repeating units is also used effectively. A little other monomeric units may be included. Especially as R^{18} , the group shown with a following general formula (43) is preferred.

[Chemical formula 43]



[0066]Although the hardenability resin composition of this invention is obtained by blending modified silicone resin (C) according to the above-mentioned silanizing urethane system resin (A), a vinyl polymer (B), and necessity, [a resin composition] The rate of a compounding ratio is per silanizing urethane system resin (A) 100 mass part, the vinyl polymer (B) 5 - 500 mass

parts, the modified silicone resin (C) 5 - 500 mass parts. They are the vinyl polymer (B) 10 - 200 mass parts, the modified silicone resin (C) 10 - 200 mass parts preferably. If the rate of a vinyl polymer (B) exceeds 500 mass parts, the viscosity of a constituent will become high, and if handling becomes less easy and the rate of modified silicone resin (C) exceeds 500 mass parts, sufficient adhesive property will not be acquired.

[0067]The hardenability resin composition of this invention can be prepared by above-mentioned manufacturing method (1) - (4) and (Claims 3-6) besides being obtained by blending modified silicone resin (C) according to the above-mentioned silanizing urethane system resin (A), a vinyl polymer (B), and necessity. The above-mentioned manufacturing method (1) is the method of polymerizing a vinyl polymer (B) in silanizing urethane system resin (A). The above-mentioned manufacturing method (2) is the method of consisting of polymerizing a vinyl polymer (B) in silanizing urethane system resin (A), and mixing modified silicone resin (C). The above-mentioned manufacturing method (3) is the method of consisting of polymerizing a vinyl polymer (B) in modified silicone resin (C), and mixing silanizing urethane system resin (A). The above-mentioned manufacturing method (4) is the method of consisting of polymerizing a vinyl polymer (B) in silanizing urethane system resin (A) and modified silicone resin (C). The above-mentioned manufacturing method (1) The method of polymerizing the vinyl polymer (B) performed by - (4) and (Claims 3-6) should just make a vinyl polymer (B) be the same as that of the method of polymerizing independently.

[0068]The hardenability resin composition of this invention applies this hardenability constituent at least to one side of adherend, and before tackiness is revealed, as an adherend comrade is pasted together, he can be used for it. The hardenability resin composition of this invention applies this hardenability constituent at least to one side of adherend, and after it takes time (open time) every predetermined coating until tackiness is revealed, as an adherend comrade is pasted together, he can be used for it. Since long pasting time (working hours) can be taken, working efficiency improves, and adhesive strength with the latter big persons is obtained, and also it is more desirable. the hardenability resin composition of this invention -- the above-mentioned silanizing urethane system resin (A) and a vinyl polymer (B) - if it requires, modified silicone resin (C) will be used as an active principle, but a curing catalyst, a bulking agent, and various additives can be suitably included in addition to these active principles.

[0069]As the above-mentioned curing catalyst, an organic tin compound, a metal complex, a basic compound, an organophosphorus compound, and water (humidity in the air) can be used. As an organic tin compound, specifically Dibutyltin dilaurate, dioctyl tin dimaleate, Dibutyl tin phthalate, the first tin of octylic acid, dibutyl tin methoxide, The resultant of dibutyl tin diacetyl acetate, dibutyl tin jibber SATETO, dibutyl tin oxide, dibutyl tin oxide, and phthalic-acid diester, other U-303, U-700, U-700ES: A trade name, made in Japanese East Chemicals, etc.

are mentioned. As a metal complex, tetrabutyl titanate, tetra isopropyl titanate, Titanate compounds, such as triethanolamine titanate, lead octylate, Metal acetylacetonato complexes, such as carboxylic acid metal salt, such as lead naphthenate, nickel naphthenate, cobalt naphthenate, octylic acid bismuth, and bismuth bar SATETO, an aluminium acetylacetonato complex, and a vanadium acetylacetonato complex, etc. are mentioned.

[0070]As a basic compound, aminosilane, such as gamma-aminopropyl trimethoxysilane and gamma-aminopropyl triethoxysilane, Quarternary ammonium salt, such as tetramethyl ammoniumchloride and benzalkonium chloride, The straight chain or the annular tertiary amine, quarternary ammonium salt, etc. containing two or more nitrogen, such as DABCO (registered trademark) series by a Sankyo air products company, DABCO BL series, and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, are mentioned. As an organophosphorus compound, monomethyl phosphoric acid, di-n-butyl phosphoric acid, triphenyl phosphate, etc. are mentioned. The blending ratio of this curing catalyst is 0.01 to 10 mass part per active principle 100 mass part of a hardenability resin composition. As a bulking agent, fumed silica, calcium carbonate, magnesium carbonate, clay, a talc, silica, organic system polymer fine particles, various balloons, etc. are mentioned.

[0071]A plasticizer, an additive, a solvent, a dehydrating agent, etc. can be mentioned as various additives. As the above-mentioned plasticizer, aliphatic-carboxylic-acid ester, such as phthalic ester, such as dioctyl phthalate and dibutyl phthalate, dioctyl adipate, and dibutyl sebacate, etc. can be used. As the above-mentioned additive, epoxy resins, such as an age resistor, a thixotropy grant agent, an ultraviolet ray absorbent, a pigment, various tacky fires, a silane coupling agent, a titanate coupling agent, an aluminium coupling agent, a bisphenol A type, and a bisphenol F type, etc. are mentioned. Especially as a silane coupling agent, aminosilane is preferred. As the above-mentioned solvent, as long as the above-mentioned hardenability resin composition etc. and compatibility are good and a moisture content is 500 ppm or less, any may be used. As the above-mentioned dehydrating agent, quicklime, orthosilicate, anhydrous sodium sulfate, zeolite, methylsilicate, ethyl silicate, various alkyl alkoxysilane, various vinyl alkoxysilane, etc. are mentioned.

[0072]

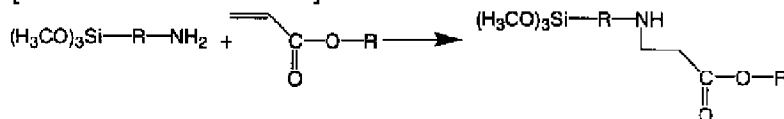
[Working example]Although this invention is explained in detail by Embodiments 1-14 below, it cannot be overemphasized that this invention is not what is limited to those embodiments.

<Synthetic example 1 (synthesis of the hydrolytic alkoxysilane which has an NH group (Michael addition reaction))> Ethyl acrylate 100.1 g, Mixed under a nitrogen atmosphere at a rate of 163.3 g, gamma **AMINO propylmethyl dimethoxysilane (trade name: KBM-902, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) was made to react 23 ** for seven days, and reactant 1-A was obtained. Similarly, they are 200.2 g and N-beta(aminoethyl) gamma about ethyl acrylate. - Mixed aminopropyl trimethoxysilane (trade name: KBM-603, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

make) under a nitrogen atmosphere at a rate of 222.4 g, it was made to react 23 ** for seven days, and reactant 1-B was obtained. This reactant 1-A-B is used in the following <synthetic examples 4 (synthesis of (b-1), and (b-2))> (Table 2). [of the above-mentioned vinyl polymer (B)]

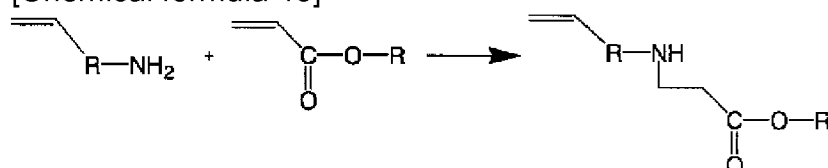
[0073]It is as follows if a reaction formula shows the synthetic reaction (Michael addition reaction) of reactant 1-B among this reactant 1-A-B.

[Chemical formula 44]



[0074]<Synthetic example 2 (synthesis of the polymerization nature vinyl compounds which have an NH group (Michael addition reaction))> Mixed ethyl acrylate by 100.1 g, mixed allylamine at a rate of 57.1 g, it was made to react 23 ** for seven days, and the reactant 2 was obtained. It is as follows if a reaction formula shows the synthetic reaction (Michael addition reaction) of this reactant 2. This reactant 2 is used in the following <synthetic example 3 (synthesis of the polymerization nature vinyl compounds which have either an NCO group or a urethane bond)> (Table 1). [substituted-ureas binding / thio urethane bond / urethane bond]

[Chemical formula 45]



[0075]<Synthetic example 3 (synthesis of the polymerization nature vinyl compounds which have either an NCO group or a urethane bond)> Mixed each compound under a nitrogen atmosphere at a rate shown in Table 1, it was made to react for seven days at 40 **, and reactant 3-A-D was obtained. [substituted-ureas binding / thio urethane bond / urethane bond] This reactant 3-A-D is used in the following <synthetic example 4 (synthesis of (b-1), and (b-2))> (Table 2). [of the above-mentioned vinyl polymer (B)]

[Table 1]

表 1

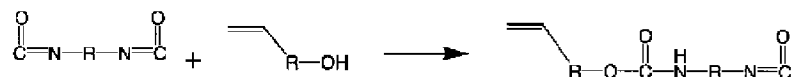
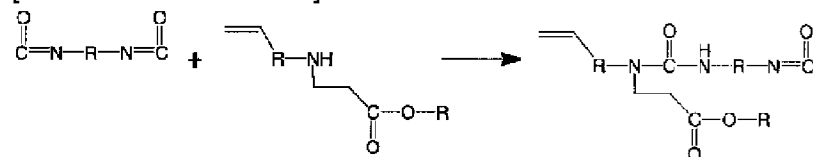
	反応物3-A	反応物3-B	反応物3-C	反応物3-D
アリルアルコール	58.1			
オイゲノール		164.2		
アリルメルカプタン			74.1	
反応物2				157.2
スミジュールT-80(*3)	174.2	174.2	174.2	174.2

*3 商品名:住友バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネート

[0076]It is as follows if a reaction formula shows the synthetic reaction of this reactant 3-A-D

(polymerization nature vinyl compounds which have either an NCO group or a urethane bond).
 [substituted-ureas binding / thio urethane bond / urethane bond]

[Chemical formula 46]



[0077]<Synthetic example 4 (synthesis of (b-1), and (b-2))> Mix a compound under a nitrogen atmosphere at a rate shown in Table 2, and reactant 4-A-D (it is equivalent to (b-2) of the above-mentioned vinyl polymer (B).) is made to react for seven days at 50 **, [of the above-mentioned vinyl polymer (B)] Reactant 4-E-J (it is equivalent to (b-1) of the above-mentioned vinyl polymer (B).) was made to react for one day at 40 **, and obtained the hydrolytic silicon group content unsaturated organic compound. ((b-1) of the above-mentioned vinyl polymer (B) and (b-2) only (b-1) write it as (b-2) hereafter.)

[0078]

[Table 2]

表2

	反応物4-A	反応物4-B	反応物4-C	反応物4-D	反応物4-E
ネオペンチルグリコールジアクリレート	212.0				
1,6-ヘキサジオールジアクリレート		220.3			
ラトエステルG-201P(*4)			214.0		
ラトアクリレートTMP-A(*5)				296.0	
m-TMI(*6)					201.3
反応物1-A	263.4	263.4			263.4
反応物1-B			422.6	845.2	

	反応物4-F	反応物4-G	反応物4-H	反応物4-I	反応物4-J
カレンズMOI(*7)	155.1				
反応物3-A		232.3			
反応物3-B			338.4		
反応物3-C				248.3	
反応物3-D					331.4
反応物1-A		263.4			263.4
反応物1-B			422.6	422.6	
KBM-903(*8)	221.4				

*4 商品名: 共栄社化学社製、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート

*5 商品名: 共栄社化学社製、トリメチロールプロパンアクリレート

*6 商品名: 武田薬品工業社製、m-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート

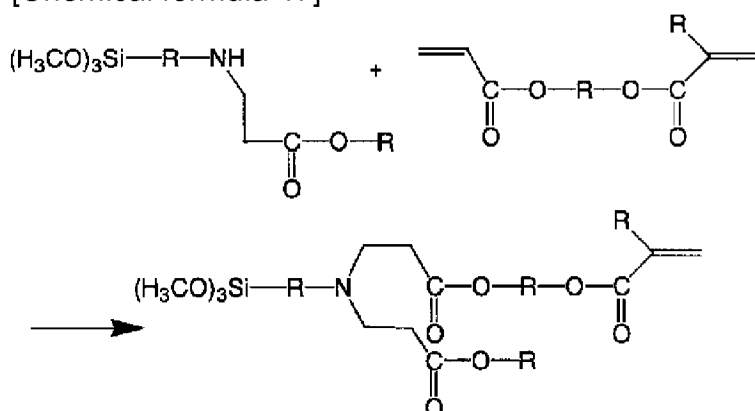
*7 商品名: 昭和電工社製、2-イソシアネートエチルメタクリート

*8 商品名: 鍾淵化学工業社製、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン

[0079]It is as follows if a reaction formula shows the synthetic reaction of this reactant 4-A-D (b-2) and reactant 4-E-J (b-1).

The reaction of the hydrolytic alkoxy silane (reactant 1-A, 1-B) which has a reactant 4-A-D (b-2) multivalent acrylate compound and an NH group (generation of the nitrogen atom of Michael addition reaction origin)

[Chemical formula 47]



[0080]The reaction of the hydrolytic alkoxy silane (reactant 1-A) which has polymerization nature vinyl compounds (*6) which have a reactant 4-E (b-1) NCO group, and an NH group (generation of substituted-ureas binding)

$$\begin{array}{c} \text{(H}_3\text{CO)}_3\text{Si}-\text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR} \\ + \quad \text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \longrightarrow \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{(H}_3\text{CO)}_3\text{Si}-\text{R}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}'-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR} \end{array}$$
$$(H_3CO)_3Si-R-NH_2 + O=C=N-R-CH_2CH=CH_2 \longrightarrow (H_3CO)_3Si-R-NH-C(=O)-NH-R-CH_2CH=CH_2$$
$$\begin{array}{c}
 (\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR} \\
 + \quad \text{O}=\text{N}-\text{R}'-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR} \\
 \longrightarrow (\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}
 \end{array}$$

Polyoxypropylene diol (trade name: TAKERAKKU P-28, Takeda Chemical, Ltd. make) of the number average molecular weight 4,000 2000 g, Carrying out churning mixing of the tolylene diisocyanate (trade name: SUMIDULE T-80, product made from Sumitomo Beyer Urethane)

under a nitrogen atmosphere at a rate of 174.2 g, it was made to react at 90 °C for 3 hours, and the compound was obtained. It is 1 at 90 °C, carrying out churning mixing of 1000 g and the reactant 1-A (synthetic example 1) for this compound under a nitrogen atmosphere at a rate of 121.1 g. The time reaction was carried out and the liquefied silanizing urethane system resin compound (A) was obtained.

[0084](Embodiments 1-14) (comparative examples 1-4), this silanizing urethane system resin compound (A) -- (it is written as the compound 3 in the table 3 (1) and (2).) -- it was considered as the reactional solvent and the constituent of the rate shown in the table 3 (1) and (2) was heated at 100 °C under a nitrogen atmosphere. At that time, the monomer mixed solution shown in the table 3 (1) and (2) trickled over 5 hours, was made to react for 2 hours, and obtained the hardenability resin composition (Embodiments 1-11, comparative examples 1-3). Table 3 (1), the n-butyl acrylate in (2), reactant 4-A-D, and reactant 4-E-J are monomers which are equivalent to (b-3) of the above-mentioned vinyl polymer (B), (b-2), and (b-1), respectively.

As for KBM-503, a chain transfer agent and azobisisobutyronitrile of alpha-methacryloxy-propyl trimethoxysilane and lauryl mercaptan are 2,2-azobisisobutyronitriles (polymerization initiator).

Modified silicone resin (C) (trade name: the modified silicone resin S-203 and Kaneka Corp. make) (in Table 3 (2), it is written as S-203.) was mixed, and the hardenability resin composition (Embodiments 12-14, comparative example 4) was obtained. The viscosity value measured using BS type rotational viscometer (23 °C, 10 rpm) of the obtained hardenability resin composition is shown in the table 3 (1) and (2).

[0085]

[Table 3]

表3 (1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
反応溶媒樹脂	合成物3	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
モノマー混合溶液	n-ブチルアクリレート	480	480	480	480	480	480	480	480	480
	反応物4-A	20								
	反応物4-B		20							
	反応物4-C			20						
	反応物4-D				20					
	反応物4-E					20				
	反応物4-F						20			
	反応物4-G							20		
	反応物4-H								20	
	反応物4-I									20
	反応物4-J									
	KBM-503									
	ラウリルメルカプタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	AIBN	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	粘度 (mPa·s)	55	58	65	52	55	50	55	55	80

[0086]

[Table 4]

表3 (2)

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
反応溶媒樹脂	合成物3	1000	1000	500	500	500	1000	1000		500
	S-203								1000	
モノマー混合溶液	n-ブチルアクリレート	480	480	480	480	400	480	400	480	400
	反応物4-A		10							
	反応物4-B			20						
	反応物4-C				10					
	反応物4-D					100				
	反応物4-E									
	反応物4-F									
	反応物4-G									
	反応物4-H									
	反応物4-I									
	反応物4-J	20								
	KBM-503		10		10		20	100	20	100
	ラウリルメルカプタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	AIBN	5	5	5	5	5	5	5	5	5
混合樹脂	S-203			500	500	500				500
	粘度 (mPa・s)	75	88	25	22	28	55	77	22	18

[0087]<<Preparation of adhesives>> The hardenability resin composition of Embodiments 1-14 and the comparative examples 1-4, respectively, [1000 g] 500 g of calcium carbonate (trade name: NS400, the Japanese east powdering product made from Industry), After putting into a planetary mixer, carrying out heating dehydration kneading and cooling at 100 ** under a reduced pressure with 500 g of treatment calcium carbonate (trade name: Hakuenka CCR, product made from Shiraishi Industry), To this, 50 g of alpha-aminopropyl trimethoxysilane (trade name: KBM-903, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), gamma- Addition kneading of 30 g of glycidoxy propyltrimethoxysilane (trade name: KBM-403, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) and 5 g of the organotin catalysts (trade name: Stann No.918, Sankyo Organic Chemicals make) was carried out, and each adhesives were prepared.

[0088]<<Measurement of bonding strength>> The above-mentioned adhesives 1g were uniformly applied all over ASADA material (25 mm x 100 mm), and the steel plate was pasted together immediately. The above-mentioned adhesives 1g were uniformly applied all over the ABS board (25 mm x 100 mm) in a similar manner, and the steel plate was pasted together immediately. It was recuperated for seven days in these pasting objects with 60% of 23 ** and relative humidity, and peel strength (N/25mm) was measured according to JIS K 6854. Those results were shown in Table 4. Next, the above-mentioned adhesives 1g are uniformly applied all over [of ASADA material (25 mm x 100 mm) and a steel plate (25 mm x 100 mm)] each, The above-mentioned adhesives 1g were uniformly applied in a similar manner all over [of the

ABS board (25 mm x 100 mm) and the steel plate (25 mm x 100 mm)] each, and it pasted together, after neglecting it for 30 minutes with 60% of 23 ** and relative humidity. It was recuperated for seven days in these pasting objects with 60% of 23 ** and relative humidity, and peel strength (N/25mm) was measured according to JIS K 6854. Those results were shown in Table 4 (neglect during 30 minutes).

[0089]

[Table 5]

表4

	ポリマー粘度 (mPa・s)	はく離接着強さ(N/25mm)			
		アサダ/鋼板	アサダ/鋼板 (30分間放置)	ABS板/鋼板	ABS板/鋼板 (30分間放置)
実施例1	55	158(CF)	140(CF)	155(CF)	138(CF)
実施例2	58	125(CF)	138(CF)	156(CF)	125(CF)
実施例3	65	114(CF)	125(CF)	152(CF)	143(CF)
実施例4	52	125(CF)	121(CF)	154(CF)	112(CF)
実施例5	55	148(CF)	157(CF)	148(CF)	144(CF)
実施例6	50	154(CF)	122(CF)	149(CF)	150(CF)
実施例7	55	133(CF)	98(CF)	146(CF)	125(CF)
実施例8	55	125(CF)	138(CF)	142(CF)	115(CF)
実施例9	80	133(CF)	110(CF)	125(CF)	125(CF)
実施例10	75	138(CF)	125(CF)	158(CF)	135(CF)
実施例11	68	155(CF)	135(CF)	132(CF)	122(CF)
実施例12	25	117(CF)	124(CF)	114(CF)	104(CF)
実施例13	22	138(CF)	98(CF)	145(CF)	78(CF)
実施例14	28	178(CF)	144(CF)	188(CF)	157(CF)
比較例1	55	158(CF)	25(AF)	128(CF)	44(AF)
比較例2	77	159(CF)	22(AF)	114(CF)	23(AF)
比較例3	22	112(CF)	17(AF)	45(AF)	15(AF)
比較例4	18	48(AF)	15(AF)	14(AF)	17(AF)

表中の()は、破壊状態を示し、CFは接着剤の凝集破壊、
AFは被着剤の界面破壊をそれぞれ示す。

[0090]<<Measurement of initial standup bonding strength>> To one field (25 mm x 25 mm) of a stainless plate (25 mm x 100 mm) and ASADA material (25 mm x 100 mm), or both fields (25 mm x 25 mm). [0.2 g of the above-mentioned adhesives (adhesives of Embodiments 5 and 14 and the comparative examples 1 and 2)] It applied uniformly, and it pasted together, after taking a predetermined time (0-minute, 10-minute, 30 minutes) open time with 60% of 23 ** and relative humidity. The care-of-health and tensile shear adhesion strength (N/cm²) after recuperating itself for 30 minutes was measured immediately after pasting of these pasting objects according to JIS K6850 for 5 minutes with 60% of 23 ** and relative humidity. Those results were shown in Table 5.

[0091]

[Table 6]

表 5

両面塗布	オープンタイム0分			オープンタイム5分			オープンタイム30分		
	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後
実施例5	0.2	5.8	12.8	7.56	12.4	55.2	18.89	44.8	68.7
実施例14	0.02	18.6	45.9	12.5	24.8	65.8	15.88	35.8	87.6
比較例1	0.05	3.8	11.5	4.56	7.6	33.5	2.4	3.8	5.52
比較例2	0.02	12.5	55.8	3.21	4.55	5.52	0.25	0.14	0.14

片面塗布	オープンタイム0分			オープンタイム5分			オープンタイム30分		
	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後
実施例5	0.05	6.8	25.8	8.85	12.5	55.8	12.5	18.9	33.5
実施例14	0.01	22.5	55.8	15.8	32.2	45.5	17.8	18.7	19.7
比較例1	0	2.5	8.8	0.25	1.22	2.2	0.22	0.88	0.24
比較例2	0.01	14.8	22.5	0.14	1.04	2	0.17	0.14	0.25

[0092]It turns out that it excels in the exfoliation adhesive property after the hardenability resin composition of this invention being low viscosity, excelling in the exfoliation adhesive property over various adherends and taking an open time especially from the above result, and has the characteristics that pasting time (working hours) is long.

[0093]

[Effect of the Invention]In this invention, it excels in the elongation of the exfoliation adhesive property and adhesion to various adherends, and a hardened material, and it applies and places, and excels in the adhesive strength after time (open time), and the viscosity before hardening can provide the hardenability constituent which is low viscosity so that clearly from having stated above.

Therefore, a great contribution can be carried out to the industrial world.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238795

(P2003-238795A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 75/00		C 0 8 L 75/00	4 J 0 0 2
33/14		33/14	4 J 0 3 1
71/02		71/02	4 J 0 4 0
C 0 9 J 5/00		C 0 9 J 5/00	
171/02		171/02	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-37215 (P2002-37215)

(22) 出願日 平成14年2月14日 (2002.2.14)

(71) 出願人 000105648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72) 発明者 森 茂樹

埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

(72) 発明者 佐藤 明寛

埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

(74) 代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物とその製造方法及びそれを用いた接着方法

(57) 【要約】

【課題】 各種被着材へのはく離接着性・密着性と硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間（オープンタイム）後の接着強度に優れる硬化性組成物、加えて変成シリコーン樹脂を併用することにより硬化前の粘度が低粘度である硬化性組成物、その製造方法及びそれを用いた接着方法を提供すること。

【解決手段】 (I) 主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性珪素基を有し、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂 (A) 100質量部と、(II) 分子中に、①反応性珪素基と、これに加えて②(チオ)ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上を有するビニル重合体 (B) 5～500質量部と、要すれば (III) 変成シリコーン樹脂 (C) 5～500質量部を含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性樹脂組成物、その製造方法及びそれを用いた接着方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (I) 主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性珪素基を有し、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂 (A) 100 質量部と、(II) 分子中に、①反応性珪素基と、これに加えて②(チオ)ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上とを有するビニル重合体 (B) 5～500 質量部を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに、(III) 変成シリコン樹脂 (C) 5～500 質量部を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 上記シリル化ウレタン系樹脂 (A) の存在下に上記ビニル重合体 (B) をビニル重合することを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性組成物の製造方法。

【請求項 4】 上記シリル化ウレタン系樹脂 (A) の存在下に上記ビニル重合体 (B) をビニル重合して得られた組成物に、上記変成シリコン樹脂 (C) を混合することを特徴とする請求項 2 に記載の硬化性組成物の製造方法。

【請求項 5】 上記変成シリコン樹脂 (C) の存在下に上記ビニル重合体 (B) をビニル重合して得られた組成物に、上記シリル化ウレタン系樹脂 (A) を混合することを特徴とする請求項 2 に記載の硬化性組成物の製造方法。

【請求項 6】 上記シリル化ウレタン系樹脂 (A) 及び変成シリコン樹脂 (C) の存在下に上記ビニル重合体 (B) をビニル重合することを特徴とする請求項 2 に記載の硬化性組成物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の硬化性組成物を被着材の少なくとも一方に塗布し、タックが発現する前に被着材同志を貼り合わせることを特徴とする接着方法。

【請求項 8】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の硬化性組成物を被着材の少なくとも一方に塗布し、タックが発現するまで所定の塗り置き時間を取った後に、被着材同志を貼り合わせることを特徴とする接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種被着材へのはく離接着性・密着性と硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間（オープンタイム）後の接着強度に優れ、加えて硬化前の粘度が低粘度である硬化性組成物、その製造方法及びそれを用いた接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】イソシアネート基末端のウレタンプレポリマーに、特定置換基を持ったアミノシランを反応させて得た、主鎖がポリオキシアルキレン構造で、反応性珪素基を有するシリル化ウレタン系樹脂は、ウレタン結合

を持つため各種被着材への密着性は良いものの、硬化物の伸びが良好でないという問題点を有する。この問題を解決するために、該シリル化ウレタン系樹脂に分子中に反応性珪素基を有するビニル重合体を組み合わせ、伸びに優れた硬化物を得る手法が考案されている（特願 2001-9983 号）。しかし、この硬化性組成物においては、塗り置き時間（オープンタイム）後の接着強度が劣り、また、さらに接着性を改善しようとしてビニル重合体に反応性珪素基を大量に導入すると再び硬化物が固くもろくなって接着強度の改善が図れないという欠点を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記硬化性組成物において、特定のビニル重合体を用いることにより、以上の欠点を克服した、各種被着材へのはく離接着性・密着性と硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間（オープンタイム）後の接着強度に優れた硬化性組成物、加えて変成シリコン樹脂を併用することにより硬化前の粘度が低粘度である硬化性組成物、その製造方法及びそれを用いた接着方法を提供することを課題（目的）とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題（目的）を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、従来技術の硬化性組成物において、ビニル重合体に①反応性珪素基と、これに加えて②(チオ)ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上を導入することにより接着性・硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間後の接着強度に優れ、さらに変成シリコン樹脂を併用することによって低粘度の硬化性組成物が得られることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0005】即ち、本発明は、(I) 主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性珪素基を有し、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂 (A) 100 質量部と、(II) 分子中に、①反応性珪素基と、これに加えて②(チオ)ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上とを有するビニル重合体 (B) 5～500 質量部を含有し、要すれば、さらに (III) 変成シリコン樹脂 (C) 5～500 質量部を含有することを特徴とする上記硬化性樹脂組成物である。また、本発明は、上記シリル化ウレタン系樹脂 (A) 及び／又は変成シリコン樹脂 (C) の存在下に、上記ビニル重合体 (B) をビニル重合することを特徴とする上記硬化性樹脂組成物の製造方法である。そして、本発明は、上記硬化性樹脂組成物を被着材の少なくとも一方に塗布し、タックが発現する前に又はタックが発現した後に被着材同志を貼り合わせることを特徴とする接着方法である。

【0006】

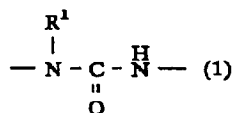
【発明の実施の形態】以下、本発明の各構成について詳しく説明する。

(1) 主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性珪素基を有し、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂 (A) (以下、単にシリル化ウレタン系樹脂 (A) ということがある。) について

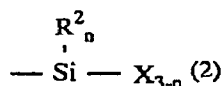
このシリル化ウレタン系樹脂 (A) は、主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子内に下記一般式

(1) で表わされる基及び下記一般式 (2) で表される基を有するウレタン系樹脂 (A) である。

【化1】



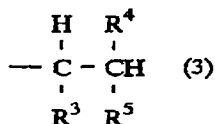
【化2】



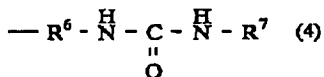
但し、R¹ は下記一般式 (3)、下記一般式 (4)、下記一般式 (5)、又は下記一般式 (6) で表される基、フェニル基又は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の有機基を、R² は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の有機基を、Xは水酸基又は加水分解性基を、nは0、1又は2を、それぞれ示す。

【0007】

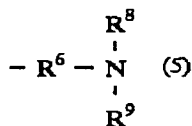
【化3】



【化4】



【化5】

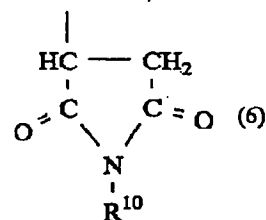


【化6】

(3)

特開2003-238795

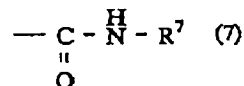
4



但し、R³ は水素原子又は-COOR¹¹を、R⁴ は水素原子又はメチル基を、R⁵ は-COOR¹²又はニトリル基を、R⁶ は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の2価の有機基を、R⁷ は分子量500以下の珪素原子を含んでも良い有機基を、R⁸ 及びR⁹ は上記一般式

(3) 又は下記一般式 (7) で表される基 (但し、R⁷ は上記と同意義である。) を、R¹⁰ はフェニル基、シクロヘキシル基又は炭素数1～20の置換又は非置換の1価の有機基をそれぞれ示し、R¹¹ 及びR¹² は分子量500以下の有機基を、それぞれ示す。

【化7】



20

【0008】上記一般式 (2) におけるXの加水分解性基としては、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基等が挙げられるが、特にアルコキシ基が好ましい。シリル化ウレタン系樹脂 (A) は、主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子内に水酸基、第一級アミノ基若しくは第二級アミノ基から選ばれる基を1個以上有する化合物 (以下、化合物 (a) ということがある。) とポリイソシアネート化合物 (以下、化合物 (b) ということがある。) と反応させてウレタンプレポリマーを製造し、更にウレタンプレポリマーと下記一般式 (8) で表される化合物 (以下、化合物 (c) ということがある。) を反応させることにより製造することができる。 (特許第3030020号公報に示される樹脂が含まれる。)

化合物 (a) の原料となるポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下、開始剤にモノエポキシド等を反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては、1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物等が使用できる。

【0009】モノエポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド等やテトラヒドロフラン等が併用できる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化合物錯体触媒、金属ポリフィリン触媒が挙げられる。複合金属シアン化合物錯体触媒としては、亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体、エーテル及び/又はアルコール錯体が好ましい。エーテル及び/又はアルコール錯体の組成

50

いるものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしては、例えば特開平4-145123号公報に記載されているものが使用できるが、特にtert-ブタノールが好ましい。

【0010】上記原料ポリオキシアルキレン重合体としては、数平均分子量が500～30,000、特に2,000～20,000のものを使用するのが好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体は官能基数が2以上のものが好ましく、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレン等の共重合物が挙げられる。好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は、2～6価のポリオキシプロピレンポリオール、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。化合物（a）は市販されており（例えば、P-2000、P-3000：商品名、旭電化工業社製、PML-3005、PML-3010、PML-3012、PML-4002、PML-4010、PML-5005：商品名、旭硝子社製、Sumiphen3600、Sumiphen3700、SBU-Polyol0319：商品名、住友バイエルウレタン社製等）、本発明ではそれらを用いることができる。又、末端に第1級アミノ基をもつポリオキシプロピレン（ジェファーマミンD-230、D-400、D-2000：商品名、サンテクノジャパン社製）若しくは第2級アミノ基をもつポリオキシプロピレン（ジェファーマミンD-230、D-400、D-2000（同上）と、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物、マレイン酸ジエステル及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法によって得ることができる。）を用いることができる。

【0011】化合物（b）としては、ジイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物、その他等が挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジイソシアネート化合物等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4'-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート等。

【0012】脂環式ジイソシアネート化合物：1,3-

シクロペンレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル-2,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-若しくは1,4-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン又はそれらの混合物等。芳香族ジイソシアネート化合物：m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等。

ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0013】以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ポリイソシアネート化合物：リジンエステルトリイソシアネート、1,4,8-トリイソシアネートオクタン、1,6,11-トリイソシアネートウンデカン、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-トリイソシアネートヘキサン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン等。

【0014】脂環式ポリイソシアネート化合物：1,3,5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1,3,5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネート-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2-（3-イソシアネートプロピル）-2,5-ジ（イソシアネートメチル）-ビシクロ

[2,2,1]ヘプタン、2-（3-イソシアネートプロピル）-2,6-ジ（イソシアネートメチル）-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-（2-イソシアネートエチル）-2-イソシアネートメチル-3-（3-イソシアネートプロピル）-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-（2-イソシアネートエチル）-2-イソシアネートメチル-3-（3-イソシアネートプロピル）-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-（2-イソシアネートエチル）-2-イソシアネートメチル-2-（3-イソシアネートプロピル）-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-（2-イソシアネートエチル）-2

7
 - (3-イソシアネートプロピル) - ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン等。

【0015】 芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物：

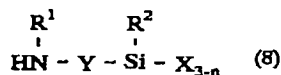
1, 3, 5-トリイソシアネートメチルベンゼン等。

芳香族ポリイソシアネート化合物：トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等。

その他のポリイソシアネート化合物：フェニルジイソチオシアネート等硫黄原子を含むジイソシアネート類。

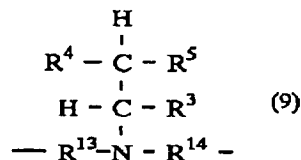
【0016】 化合物(c)は、下記一般式(8)で表される化合物である。

【化8】

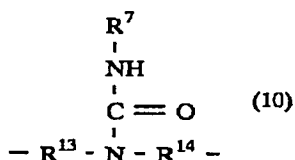


但し、R¹、R²、X及びnは上記の規定と同意義であり、Yは炭素数1～20個の置換若しくは非置換の2価の有機基、下記一般式(9)又は下記一般式(10)で表される基を、それぞれ示す。

【化9】



【化10】



但し、R³、R⁴、R⁵及びR⁷は上記の規定と同意義であり、R¹³及びR¹⁴は炭素数1～10個の置換若しくは非置換の2価の有機基を示す。

【0017】 化合物(c)の具体例としては、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン等が挙げられる。

【0018】 《尚、上記一般式(8)で表される化合物(c)は、以下の(1)～(7)の方法により製造する

こともできる。

(1) R¹が上記一般式(3)で表される基、Yが2価の有機基である化合物

第一級アミノ基及び加水分解性基含有珪素基若しくは水酸基含有珪素基(好ましくは加水分解性基含有珪素基)をそれぞれ一つ持つ化合物(化合物(d))と、それと化学当量のα、β-不飽和カルボニル化合物(化合物(e))、マレイン酸ジエステル(化合物(f))及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法

(2) R¹が上記一般式(3)で示され、Yが上記一般式(9)で示される化合物

第一級アミノ基、第二級アミノ基及び加水分解性基含有珪素基若しくは水酸基含有珪素基(好ましくは加水分解性基含有珪素基)をそれぞれ一つ持つ化合物(化合物(g))と、化合物(g)中の第一級アミノ基及び第二級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法

【0019】 (3) R¹が上記一般式(3)で示され、Yが上記一般式(10)で示される化合物

化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させた後、化合物(g)中の第二級アミノ基と化学当量の式 R⁷ NCO (R⁷は上記と同意義)で表されるモノイソシアネート化合物(化合物(h))を反応させる方法

(4) R¹が上記一般式(4)で示され、Yが2価の有機基である化合物

化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と化学当量の化合物(h)とを反応させる方法

【0020】 (5) R¹が上記一般式(5)で示され、かつ一般式(5)中のR⁸及びR⁹が上記一般式(3)で示され、Yが2価の有機基である化合物

化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と2化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法

(6) R¹が上記一般式(5)で示され、かつ一般式(5)中のR⁸が上記一般式(3)で示されR⁹が上記一般式(7)で示され、Yが2価の有機基である化合物化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させた後、この反応により生成した第二級アミノ基と化学当量の化合物(h)を反応させる方法。

(7) R¹が上記一般式(6)で示され、Yが2価の有機基である化合物

化合物(d)と、化合物(d)中の第一級アミノ基と化学当量のマレイミド化合物(化合物(i))とを反応さ

せる方法。

【0021】化合物(d)としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0022】化合物(e)としては、(メタ)アクリル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルアルデヒド化合物、その他の化合物等が挙げられる。(メタ)アクリル化合物として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリレート、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルカプロラクタム、 N -ビニルホルムアルデヒド、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド、 t -オクチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、 N 、 N -ジメチル(メタ)アクリルアミド、 N 、 N' -ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の他、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-102、M-111、M-114、M-117、日本化薬社製の商品

名：カヤハード TC110S、R629、R644、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート3700等が挙げられる。

【0023】更に、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのグルシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート等の多官能性化合物及び該多官能性化合物の市販品としての、三菱化学社製の商品名：ユピマーUV、SA1002、SA2007、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート700、日本化薬社製の商品名：カヤハード R604、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、HX-620、D-310、D-330、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-210、M-215、M-315、M-325等が挙げられる。

【0024】上記の化合物の他、アルコキシシリル基を有する γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルジメトキシシラン等が挙げられる。ビニルケトン化合物としては、ビニルアセトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等が、ビニルアルデヒド化合物としては、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等が、その他の化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、 N -メチロールアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、 N -[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド、 N 、 N -ジエチルアクリルアミド、 N - t -オクチルアクリルアミド、 N -イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

【0025】上記化合物の他、その内部に弗素原子、硫黄原子又はリン原子を含む化合物も含まれる。弗素原子を含む化合物としては、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等が、リン原子を含む化合物としては、(メ

タ) アクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。上記化合物 (e) の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等が好ましい。この内、速硬化性を付与するにはメチルアクリレート、エチルアクリレートが特に好ましく、柔軟性を付与するには2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートが特に好ましい。又、化合物 (e) は、1種又は2種以上使用できる。

【0026】化合物 (f) (マレイン酸ジエステル) としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジオクチル等が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。これらの中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシルが好ましい。又、化合物 (f) は、1種又は2種以上使用できる。

【0027】化合物 (g) としては、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ (ジプロピレンオキシ)] アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル) フェネチルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル) アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル) -11-アミノウンデシルトリメトキシシラン、この他特殊アミノシランである信越化学工業社製、商品名: KBM6063、X-12-896、KBM576、X-12-565、X-12-580、X-12-5263、KBM6123、X-12-575、X-12-562、X-12-5202、X-12-5204、KBE9703等が挙げられる。上記の化合物 (g) の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

【0028】化合物 (h) としては、イソシアン酸エチル、イソシアン酸*n*-ヘキシル、イソシアン酸*n*-ドデシル、イソシアン酸*p*-トルエンスルホニル、イソシアン酸*n*-ヘキシル、イソシアン酸ベンジル、イソシアン酸2-メトキシフェニル等の他、信越化学工業社製商品名: KBM9007 (γ-イソシアネートプロピルトリ

メトキシシラン) 等のイソシアネートシラン等が挙げられる。化合物 (i) としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、ヒドロキシフェニルモノマレイミド、N-ラウレルマレイミド、ジエチルフェニルモノマレイミド、N-(2-クロロフェニル) マレイミド等が挙げられる。》上記化合物 (a) と上記化合物 (b) とを反応させて、ウレタンプレポリマーとする方法は、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させてウレタンプレポリマーを製造する通常の方法に準じて行えば良い。又、上記化合物 (c) とウレタンプレポリマーとを反応させて、シリル化ウレタン系樹脂 (A) とする方法は、50~100℃で、30分間~3時間行えばよい。

【0029】(I I) 分子中に、①反応性珪素基と、これに加えて② (チオ) ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上を有するビニル重合体

(B) (以下、単にビニル重合体 (B) ということがある。) について

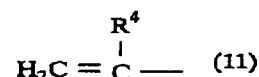
このビニル重合体 (B) は、下記 (b-1) / (b-3) の共重合体、(b-2) / (b-3) の共重合体、(b-1) / (b-2) / (b-3) の共重合体の中から選択される一つ以上からなるビニル重合体である。

(b-1) :

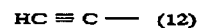
①同一分子内に下記一般式 (11) 又は (12) で示される基及びイソシアネート基を有する化合物と、②下記一般式 (13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19) 又は (20) で示される化合物を反応させて得られる加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物

【0030】

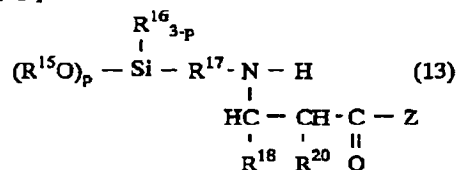
【化11】



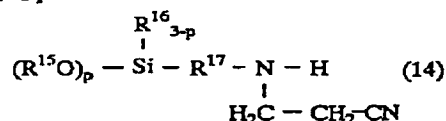
【化12】



【化13】



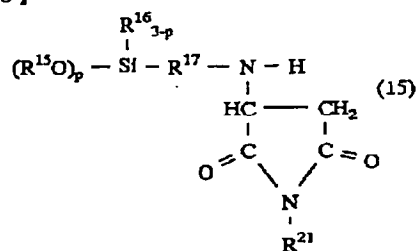
【化14】



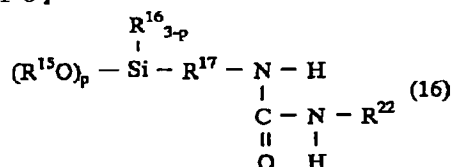
13

【0031】

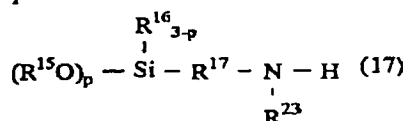
【化15】



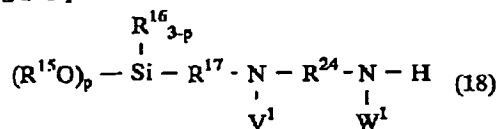
【化16】



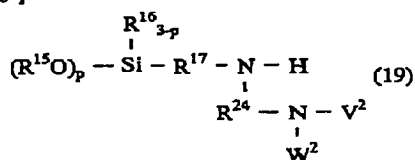
【化17】



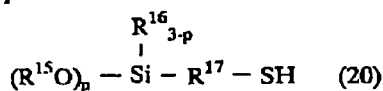
【化18】



【化19】



【化20】



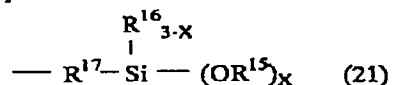
【0032】但し、上記一般式(11)における R^4 は上記と同意義であり、上記一般式(13)～(20)における R^{15} は水素原子又は炭素数1～6個のアルキル基を、 R^{16} は水素原子、炭素数1～20個のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を、 p は1～3の整数を、 R^{17} は炭素数1～10個の側鎖が有っても良いアルキレン基又はアリレン基を、 R^{18} は水素原子又は式 $-\text{COOR}^{19}$ で示される基(R^{19} は分子量500以下の有機基を示す。)を、 R^{20} は水素原子、又はメチル基を、 R^{21} はフェニル基、シクロヘキシル基又は炭素数1～20の

14

置換又は非置換の一価の有機基を、 R^{22} は炭素数1～10個のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を、 R^{23} は水素原子、フェニル基又は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の有機基を、 R^{24} は分子量500以下の置換又は非置換の二価の有機基をそれぞれ示す。

【0033】又、 Z は水素原子、 OR^{25} 、 R^{25} 又は NH_2 であり、 R^{25} は水素原子、分子量500以下の有機基又は下記一般式(21)で示される基を示し、

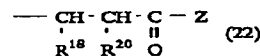
【化21】



(但し、 R^{15} 、 R^{16} 又は R^{17} は上記と同意義であり、 X は1～3の整数である。)

【0034】 V^1 、 W^1 、 V^2 及び W^2 は、下記一般式(22)、(23)、(24)又は(25)で示される基をそれぞれ示し、 W^2 は、 V^2 が下記一般式(22)のとき下記一般式(22)、(23)、(24)又は(25)、 V^2 が下記一般式(23)のとき下記一般式(22)、(23)、(24)又は(25)、 V^2 が下記一般式(24)のとき下記一般式(22)、(23)又は(24)、 V^2 が下記一般式(25)のとき水素原子をそれぞれ示す。

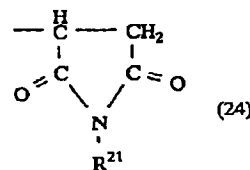
【化22】



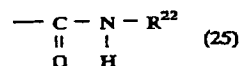
【化23】



30 【化24】



【化25】

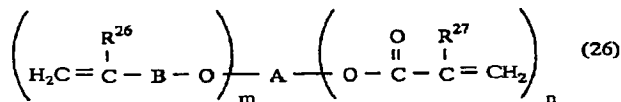


但し、上記一般式(22)、(23)、(24)及び(25)で示される基における R^{18} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び Z は上記と同意義である。

【0035】(b-2)：

①下記一般式(26)で示される多価(メタ)アクリレート系化合物又は多価アリル系化合物と、②上記一般式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)又は(20)で示される化合物を反応させて得られる加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物

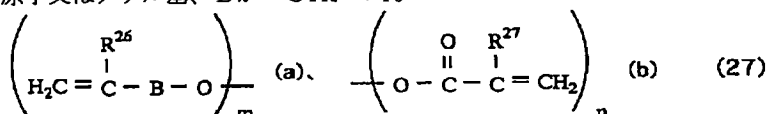
【化26】



但し、Aは分子末端に下記一般式(27)(a)で示される基と他の分子末端に下記一般式(27)(b)で示される基を有する(メタ)アクリル系又はアクリル系化合物の残基を、Bは $-\text{CO}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ を、 R^{26} はBが $-\text{CO}-$ のとき水素原子又はメチル基、Bが $-\text{CH}_2-$ *10

*-のとき水素原子を、 R^{27} は水素原子、炭素数1~10個のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を、m及びnは1~3の整数をそれぞれ示す。

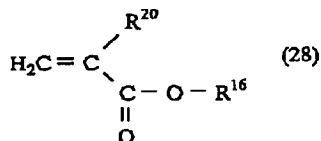
【化27】



但し、上記一般式(27)における R^{26} 、 R^{27} は上記と同意義である。

【0036】(b-3): 下記一般式(28)の構造を有する重合性ビニル基含有化合物

【化28】

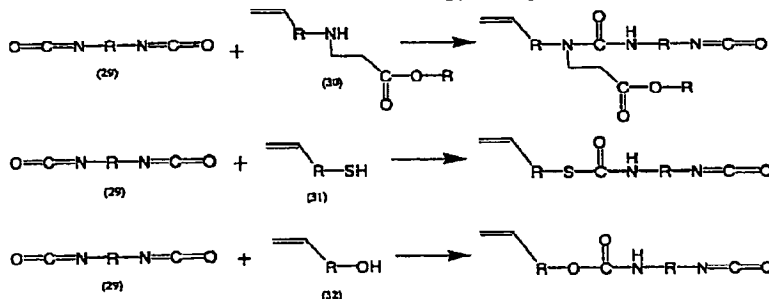


但し、上記一般式(28)における R^{20} 、 R^{16} は上記と同意義である。

【0037】次に、上記(b-1)、(b-2)、(b-3)の夫々について具体例を用いて詳しく説明する。

(b-1) 加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物の合成について

※30 【化29】



【0039】上記一般式(29)で示されるジイソシアネート化合物と上記一般式(30)~(32)で示される化合物を反応させる方法は、20~100℃で1~200時間行われるが、200時間を超えて反応させても何ら問題なく、場合によっては重合禁止剤を存在させても良い。上記一般式(29)で示されるジイソシアネート化合物としては、前出シリル化ウレタン系樹脂(A)の化合物(b)等があげられる。上記一般式(30)で示される化合物としては、アクリルアミド、アリルアミン、アリルアミンと(メタ)アクリル酸、メタクリル

※①同一分子内に上記一般式(11)又は(12)で示される基及びイソシアネート基を有する化合物について上記化合物の具体例としては、m-イソプロペニルーα、α-ジメチルベンジルイソシアネート、2-メタクリロキシエチルイソシアネート等が挙げられ、これらは市販品(例えば、m-TMI: 商品名、武田薬品工業社製、カレンズMOI: 商品名、昭和電工社製)を用いることができる。《尚、①上記一般式(11)又は(12)で示される基及びイソシアネート基を有する化合物は、例えば以下の合成反応式に示す方法により製造することもできる。(下記の合成反応式における各化合物については、それらに付記された(29)~(32)の数字に基づいて、一般式(29)~(32)で示される化合物と呼ぶ。)

【0038】

【化29】

酸、アクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルとの反応物等が挙げられる。上記一般式(31)で示される化合物としては、フルフリルメルカプタン、アリルメルカプタン等が挙げられる。

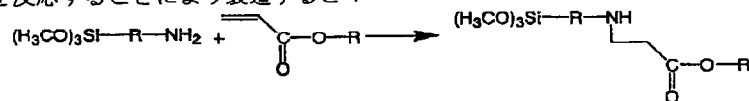
【0040】上記一般式(32)で示される化合物としては、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、N-メチルロールアクリ

ルアミド等のヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート、アリルアルコール、アリルフェノール、オイゲノール、ヒドロキシスチレン、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、プロパルギルアルコール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、ウンデシレン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-ブテン酸、フルフリルアルコール、9-デセノール-1、5-ヘキセン-1-オール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。》

【0041】②上記一般式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)又は(20)で示される化合物について

上記一般式(13)で示される化合物について

下記一般式(33)で示される化合物と下記一般式(34)で示される化合物を反応することにより製造するこ*

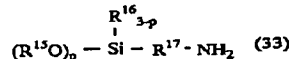


上記一般式(33)で示される化合物としては、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

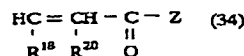
【0043】上記一般式(34)で示される化合物としては、(メタ)アクリル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルアルデヒド化合物、その他の化合物、マレイン酸ジエステル等が挙げられる。(メタ)アクリル化合物として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メ

*とができる。但し、下記一般式(33)におけるR¹⁵、R¹⁶、R¹⁷及びp並びに下記一般式(34)におけるR¹⁸、R²⁰及びZは、上記と同意義である。

【化30】



【化31】



上記一般式(33)で示される化合物と上記一般式(34)で示される化合物の反応は、20~100℃で1~200時間行われる。

【0042】その合成反応式(マイケル付加反応)の一例を示すと以下のようである。

【化32】

タ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアルデヒド、N,N-ジメチルアクリルアミド、t-オクチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の他、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-102, M-111, M-114, M-117、日本化薬社製の商品名：カヤハード TC110S, R629, R644、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート3700等が挙げられる。

【0044】上記の化合物の他、アルコキシシリル基を有するγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシメチルジメトキシシラン、γ-メタ

クリロキシメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルジメトキシシラン等が挙げられる。ビニルケトン化合物としては、ビニルアセトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等が、ビニルアルデヒド化合物としては、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等が、その他の化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、N-メチロールアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N-*t*-オクチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

【0045】上記化合物の他、その内部に弗素原子、硫黄原子又はリン原子を含む化合物も含まれる。弗素原子を含む化合物としては、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等が、リン原子を含む化合物としては、(メタ)アクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。マレイン酸ジエステルとしては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジオクチル等が挙げられる。上記一般式(34)で示される化合物は、1種又は2種以上使用できる。

【0046】上記一般式(14)で示される化合物について

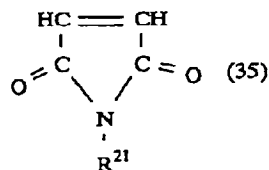
上記一般式(33)で示される化合物とアクリロニトリルを反応することにより製造することができる。両者の反応は、20~100℃で1~200時間行われる。

上記一般式(15)で示される化合物について

上記一般式(33)で示される化合物と下記一般式(35)で示される化合物を反応することにより製造することができる。下記一般式(35)におけるR²¹は、上記と同意義である。両者の反応は、20~100℃で1~200時間行われる。

【0047】下記一般式(35)で示される化合物としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、ヒドロキシフェニルモノマレイミド、N-ラウレルマレイミド、ジエチルフェニルモノマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド等が挙げられる。

【化33】



【0048】上記一般式(16)で示される化合物について

上記一般式(33)で示される化合物と式R²²NCOで示されるモノイソシアネート化合物を反応することにより製造することができる。上記式におけるR¹⁹は、上記と同意義である。両者の反応は、20~100℃で1~200時間行われる。モノイソシアネート化合物としては、イソシアネ酸エチル、イソシアネ酸n-ヘキシル、イソシアネ酸n-デシル、イソシアネ酸p-トルエンシルホニル、イソシアネ酸ベンジル、イソシアネ酸2-メトキシフェニル等が挙げられる。

【0049】上記一般式(17)で示される化合物について

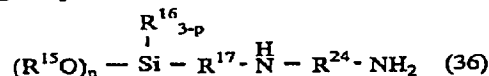
γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノイソブチルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

上記一般式(18)及び(19)で示される化合物について

下記一般式(36)で示される化合物と上記一般式(34)で示される化合物、アクリロニトリル、上記一般式(35)で示される化合物又は上記モノイソシアネート化合物を反応することにより製造することができる。該反応は、20~100℃で1~200時間行われる。

【0050】下記一般式(36)で示される化合物としては、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【化34】

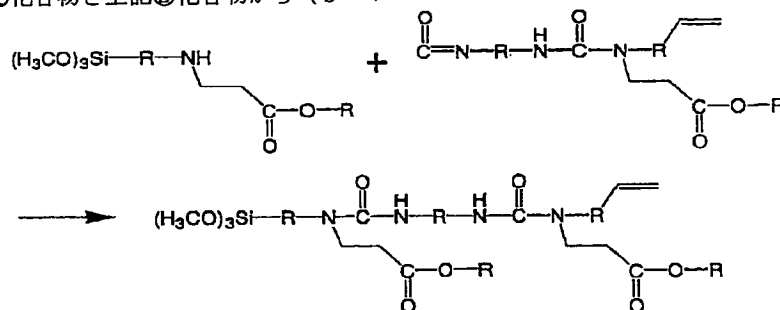


上記一般式(20)で示される化合物について

上記一般式(20)で示される化合物としては、 γ -メ

ルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0051】③上記①化合物と上記②化合物から (b-*



【0052】上記一般式 (11) 又は (12) で示される基及びイソシアネート基を有する化合物 (上記①化合物) と上記一般式 (13) ~ (20) で示される化合物 (上記②化合物) の反応は、20~50℃で1~200時間なされるが、200時間を超えて反応させても何ら問題はない。この際、場合によっては、重合禁止剤を存在させても良い。

【0053】(b-2) 加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物の合成について

①上記一般式 (26) で示される多価 (メタ) アクリレート系化合物又は多価アリル系化合物の具体例としてはブタンジオール、ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオール化合物のポリアクリレート若しくはポリメタクリレートであり、例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート等が挙げられ、上記ポリオール化合物のポリ

*1) の合成について

その合成反応式 (置換尿素結合の生成) の一例を示すと以下のようである。

【化35】

グリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物として市販されている共栄化学社製、商品名: エポキシエステル 40EM、70PA、200PA、80MF、3002M、30002A等も使用可能である。

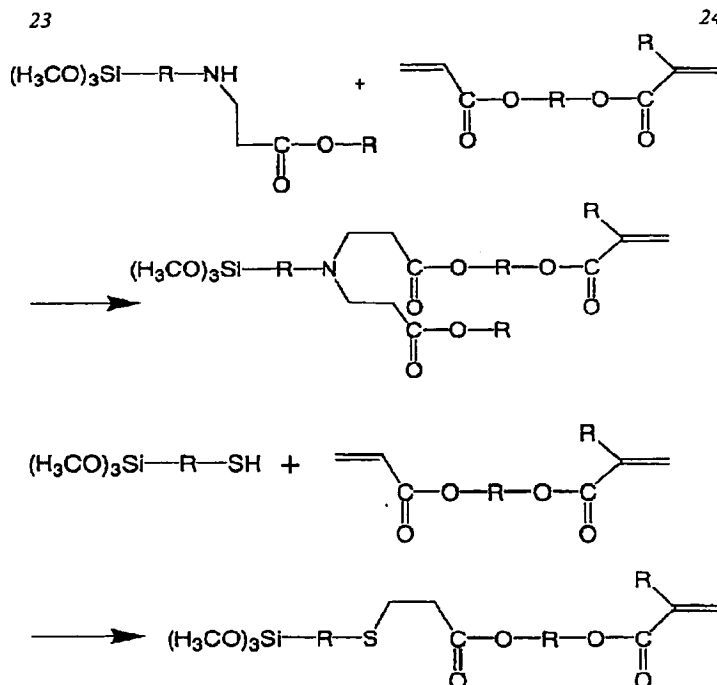
【0054】多価アリル系化合物は、上記多価 (メタ) アクリレート系化合物がその両末端等の少なくとも二つの末端が (メタ) アクリロイル基になっているのに対して、一末端が (メタ) アクリロイル基であり、少なくともその他末端がアリル基になっている化合物である。それらの化合物としては、多価 (メタ) アクリレート系化合物の上記具体例の一末端の (メタ) アクリロイル基がアリル基になっている化合物が挙げられる。

①上記一般式 (26) で示される多価 (メタ) アクリレート系化合物又は多価アリル系化合物と②上記一般式 (13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19) 又は (20) で示される化合物とを反応させて (b-2) が合成される。

【0055】(b-2) の合成は、上記①の化合物と上記②の化合物を20~50℃で1~200時間反応することによりなされる。反応は200時間を超えて反応させても何ら問題はない。この際、場合によっては、重合禁止剤を存在させても良いその合成反応式 (マイケル付加反応) (マイケル付加反応由来の窒素原子、硫黄原子の生成) の一例を示すと以下のようである。

【0056】

【化36】



【0057】(b-3) 上記一般式(28)の重合性ビニル基含有化合物について

上記重合性ビニル基含有化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステル(以下、これらを(メタ)アクリレートと記す。)等が挙げられる。

【0058】(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート等アルキル基の炭素数が1~20個のアクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、*tert*-ブチルアミノエチルアクリレート、*tert*-ブチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミノエチルアクリレート、シクロヘキシルアミノエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフランアクリレート、テトラヒドロフランメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、2-

ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、東亜合成社製商品名：M-110及びM-111、シェル化学社製商品名：ベオバ9及びベオバ10、トリフルオロエチルメタクリレート等が挙げられる。これら重合性ビニル基含有化合物(b-3)は、1種に限らず、2種以上を用いることができる。

【0059】(II) ビニル重合体(B)の合成について

ビニル重合体(B)の重合法は、これら(b-1)~(b-3)モノマーの重合に通常行われているラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等、既知の方法のいずれも採用することができる。特に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-4-トリメトキシシリルペンタニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-4-メチルジメトキシシリルペンタニトリル)、和光純薬工業社製商品名：VA-046B、VA-057、VA-061、VA-085、VA-086、VA-096、V-601、V-65及びVAm-110等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、*t*-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等の過酸化化合物重合開始剤の存在下行う、ラジカル重合法が好適である。この際、ラウリルメルカプタン、 γ -メ

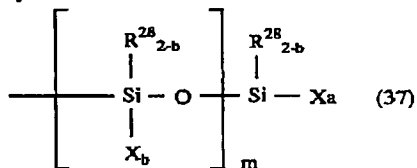
ルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、チオ-β-ナフトール、チオフェノール、n-ブチルメルカプタン、エチルチオグリコレート、イソプロピルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、γ-トリメトキシシリルプロピルジスルフィド等の連鎖移動剤の存在下に重合を行うことができる。重合反応は、20~200℃、特に50~150℃の温度で数時間~数十時間行うことが好ましい。又、キシレン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒の存在下に重合を行うことができる。これらの溶媒は、重合終了後、必要に応じて減圧蒸留等の方法で除去してもよく、これらの溶媒を除去しないでウレタン系樹脂(A)と混合して本発明の硬化性樹脂組成物としても良い。

【0060】(III) 変成シリコン樹脂(C)について

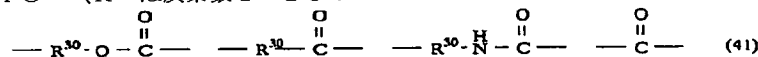
本発明に使用される変成シリコン樹脂(C)は、分子中に反応性珪素基を有するオキシアルキレン系重合体(ポリエーテル)であり、特公昭45-36319号、同46-12154号、同特開平3-47825号、同平3-72527号、同3-79627号公報等に記載されている重合体(通常、変成シリコン樹脂と呼ばれている。)である。

【0061】この変成シリコン樹脂(C)における反応性珪素基は、下記一般式(37)で示されるトリオルガノシロキシ基であり、

【化37】



(式中、Xは水酸基または加水分解性基であり、2個以上存在するとき、それらは、異なっても、同じであってもよい、R²⁸は炭素数1~20の1価の炭化水素基または(R')₃-SiO-(R'は炭素数1~20の*



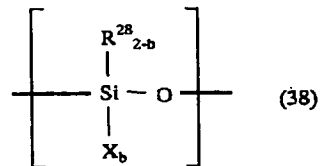
(ここで、R³⁰は同種又は異種の炭素数1~20の2価の炭化水素基)、dは0または1を表わす。]

白金ブラック、塩化白金酸、白金アルコール化合物、白金オレフィンコンプレックス、白金アルデヒドコンプレックス、白金ケトンコンプレックスなどの白金系化合物を触媒として付加反応させる事により製造することができる。

【0063】上記一般式(39)において、R²⁸は炭素数1~20の同種又は異種の1価の炭化水素基、たとえばメチル、エチルなどのアルキル基；シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；

*1価の炭化水素基であり、3個のR'は同じであってもよく、異なってもよい)それらは同じであってもよく異なってもよい、aは0、1、2または3、bは0、1または2を示す。m個の

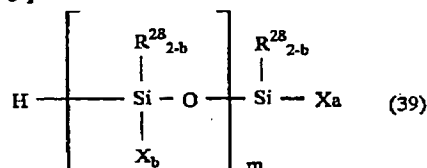
【化38】



におけるbは異なってもよい。mは0または1~19の整数を示す。但し、a+Σb≥1を満足するものとする。

【0062】この様な反応性珪素基を有するオキシアルキレン系重合体(ポリエーテル)は、例えば、下記一般式(39)で示される水素化シリコン化合物と、

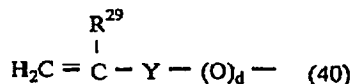
【化39】



(尚、R²⁸、X、a、b、mは上記一般式(37)におけるのと同義である。)

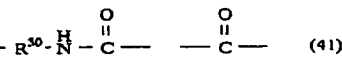
下記一般式(40)で示されるオレフィン基を有するポリエーテルとを、

【化40】



(式中、R²⁹は水素原子または炭素数1~20の1価の有機基、Yは-R³⁰、-R³⁰O-R³⁰、下記一般式(41)で示される基である。

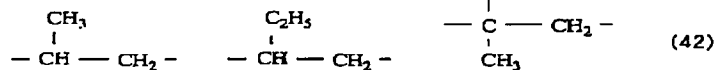
【化41】



ベンジル基などのアルキル基より選ばれ、さらに式(R')₃-SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基も包含する(ここで、R'は炭素数1~20の同種または異種の1価の炭化水素基を示す)。また、上記一般式(39)において、Xはシラノール基又は異種もしくは同種の加水分解可能な基を示すが、ハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。上記一般式(39)で示される水素化シリコン化合物としては、具体的にはトリクロロシラン、メチルジクロロシラ

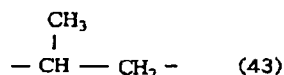
ン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1,3,3,5,5,7,7-ヘプタメチル-1,1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1,1-ジメチル-3,3-ジメチルジシロキサンなどのハイドロシラン類；トリ（イソプロペニルオキシ）シランなどのアルケニルオキシシラン類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0064】この方法においては、上記一般式（39）の水素化シリコン化合物と上記一般式（40）のオレフィン基を有するポリエーテルとを反応させた後、一部又は全部のX基を更に他の加水分解可能基又は、ヒドロキシル基に変換する事ができる。例えばX基がハロゲン基、ハイドライド基の場合は、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロ*



-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-などが挙げられる。これらの1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位よりなるポリエーテルも有効に使用される。また、少量の他の単量体単位等が含まれていてもよい。R¹⁸としては、特に下記一般式（43）で示される基が好ましい。

【化43】



【0066】本発明の硬化性樹脂組成物は、上記シリル化ウレタン系樹脂（A）とビニル重合体（B）、必要により変成シリコン樹脂（C）を配合することによって得られるが、その配合比率はシリル化ウレタン系樹脂

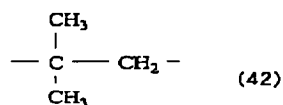
（A）100質量部あたり、ビニル重合体（B）5～500質量部、変成シリコン樹脂（C）5～500質量部である。好ましくはビニル重合体（B）10～200質量部、変成シリコン樹脂（C）10～200質量部である。ビニル重合体（B）の割合が500質量部を越えると組成物の粘度が高くなり取り扱いが容易でなくなり、変成シリコン樹脂（C）の割合が500質量部を越えると十分な接着性が得られない。

【0067】本発明の硬化性樹脂組成物は上記シリル化

*キシル基などに変換して使用する方が好ましい。上記一般式（40）において、R²⁹は水素原子又は炭化水素基が好ましく、殊に水素原子が好ましい。Zは同種又は異種の炭素数1～20の2価の有機基であるが、炭化水素基およびエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合を含む炭化水素基が好ましい。特にメチレン基が好ましい。上記一般式（40）で示されるオレフィン基を有するポリエーテルの具体的製造方としては、特開昭54-6097号公報において提示している方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のエポキシ化合物を重合する際に、アリルグリシジルエーテル等のオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより側鎖にオレフィン基を導入する方法等が例示できる。

【0065】本発明で使用するポリエーテルの主鎖は、本質的に一般式-R³⁰-O-（ここで、R³⁰は2価の有機基であるが、その大部分が炭素数1～4の炭化水素基であるとき最も有効である）に示される化学的に結合された繰り返し単位を有するものが好ましい。R³⁰の具体例としては、-CH₂-、下記一般式（42）で示される基、

【化42】



ウレタン系樹脂（A）とビニル重合体（B）、必要により変成シリコン樹脂（C）を配合することによって得られる以外に、上記製造法（1）～（4）（請求項3～6）により調製することができる。上記製造法（1）

は、シリル化ウレタン系樹脂（A）中でビニル重合体（B）を重合する方法である。上記製造法（2）は、シリル化ウレタン系樹脂（A）中でビニル重合体（B）を重合し、変成シリコン樹脂（C）を混合することからなる方法である。上記製造法（3）は、変成シリコン樹脂（C）中でビニル重合体（B）を重合し、シリル化ウレタン系樹脂（A）を混合することからなる方法である。上記製造法（4）は、シリル化ウレタン系樹脂

（A）及び変成シリコン樹脂（C）中でビニル重合体（B）を重合することからなる方法である。上記製造法（1）～（4）（請求項3～6）で行うビニル重合体（B）の重合法は、ビニル重合体（B）を単独に重合する方法と同様にすれば良い。

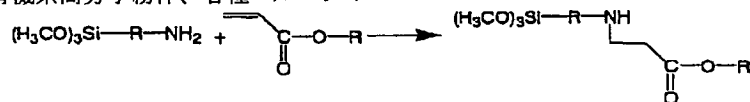
【0068】本発明の硬化性樹脂組成物は、該硬化性組成物を被着体の少なくとも一方に塗布し、タックが発現する前に被着体同志を貼り合わせるようにして使用できる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、該硬化性組成物を被着体の少なくとも一方に塗布し、タックが発現するまで所定の塗り置き時間（オープンタイム）を取った

後に、被着体同志を貼り合わせるようにして使用できる。後者の方が大きな接着強度が得られる上、貼り合わせ時間（作業時間）が長くとれるので作業効率が向上し、より好ましい。本発明の硬化性樹脂組成物は、上記シリル化ウレタン系樹脂（A）及びビニル重合体

(B)、要すれば変成シリコン樹脂(C)を有効成分とするが、これら有効成分以外に、適宜硬化触媒、充填剤、各種添加剤を含むことができる。

【 0 0 6 9 】 上記硬化触媒として、有機錫化合物、金属錯体、塩基性化合物、有機燐化合物及び水（空気中の湿気）が使用できる。具体的には、有機錫化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレエート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジパーサテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸ジエステルとの反応生成物、その他、例えば U-303, U-700, U-700ES：商品名、日東化成社製等が挙げられる。金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、オクチル酸ビスマス、ビスマスパーサテート等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体等が挙げられる。

【0070】塩基性化合物としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類、三共エプロダクツ社製のDABCO（登録商標）シリーズ、DABCO BLシリーズ、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデセ-7-エン等の複数の窒素を含む直鎖或いは環状の第三級アミン及び第四級アンモニウム塩等が挙げられる。有機燐化合物としては、モノメチル燐酸、ジ-n-ブチル燐酸、燐酸トリフェニル等が挙げられる。該硬化触媒の配合割合は、硬化性樹脂組成物の有効成分100質量部当り0.01~10質量部である。充填剤としては、フュームドシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレ-、タルク、シリカ、有機系高分子粉体、各種バルーン*



【0074】〈合成例2（NH基を有する重合性ビニル化合物の合成（マイケル付加反応））〉エチルアクリレート100.1 g、アリルアミンを57.1 gの割合で混合して23℃7日間反応させて反応物2を得た。この反応物2の合成反応（マイケル付加反応）を反応式で示すと以

*等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】各種添加剤としては、可塑剤、添加剤、溶剤、脱水剤等を挙げるができる。上記可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバチン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル等を用いることができる。上記添加剤としては、老化防止剤、チキソ性付与剤、紫外線吸収剤、顔料、各種タックファイアー、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ビスフェノールA型やビスフェノールF型等のエポキシ樹脂等が挙げられる。シランカップリング剤としては、特にアミノシランが好ましい。上記溶剤としては、上記硬化性樹脂組成物等と相溶性がよく水分含有量が500ppm以下であればいずれを用いても良い。上記脱水剤としては、生石灰、オルト珪酸エステル、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト、メチルシリケート、エチルシリケート、各種アルキルアルコキシシラン、各種ビニルアルコキシシラン等が挙げられる。

20 【0072】

【実施例】以下に本発明を実施例１～１４を以て詳細に説明するが、本発明がそれらの実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

〈合成例 1 (NH基を有する加水分解性アルコキシシランの合成 (マイケル付加反応))〉エチルアクリレート を100.1 g、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン (商品名: KBM-902、信越化学工業社製) を163.3 g の割合で窒素雰囲気下混合して23℃7日間反応させて反応物1-Aを得た。同様に、エチルアクリレート を200.2 g、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名: KBM-603、信越化学工業社製) を222.4 g の割合で窒素雰囲気下混合して23℃7日間反応させて反応物1-Bを得た。この反応物1-A ~Bは、以下の〈合成例4 (上記ビニル重合体(B)の (b-1)、(b-2)の合成)〉(表2)で用いられる。

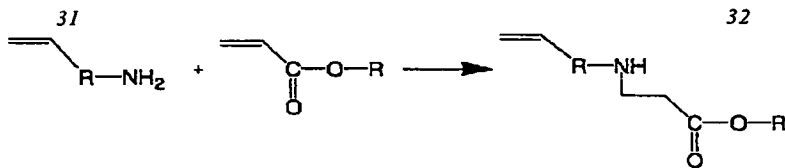
【0073】この反応物1-A～Bの内、反応物1-Bの合成反応（マイケル付加反応）を反応式で示すと以下のようである。

【化 4 4】

下のようなである。この反応物 2 は、次の〈合成例 3 (NCO 基と置換尿素結合／チオウレタン結合／ウレタン結合のいずれかを有する重合性ビニル化合物の合成)〉

(表 1) で用いられる。

【化 4 5】



【0075】〈合成例3（NCO基と置換尿素結合／チオウレタン結合／ウレタン結合のいずれかを有する重合性ビニル化合物の合成）〉表1に示す割合で各化合物を窒素雰囲気下で混合して40℃で7日間反応させて反応*

*物3-A～Dを得た。この反応物3-A～Dは、次の〈合成例4（上記ビニル重合体（B）の（b-1）、（b-2）の合成）〉（表2）で用いられる。

【表1】

表1

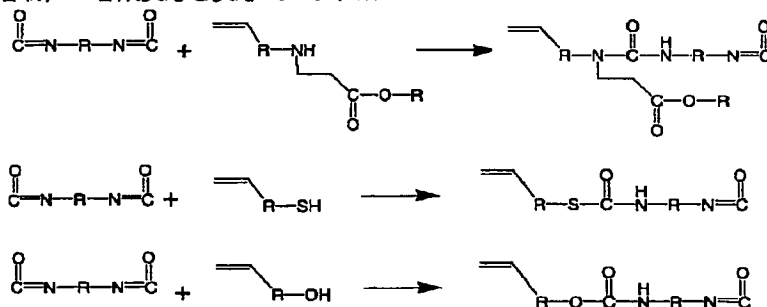
	反応物3-A	反応物3-B	反応物3-C	反応物3-D
アリルアルコール	58.1			
オイゲノール		164.2		
アリルメルカプタン			74.1	
反応物2				157.2
スミジュールT-80（*3）	174.2	174.2	174.2	174.2

*3 商品名：住友バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネート

【0076】この反応物3-A～D（NCO基と置換尿素結合／チオウレタン結合／ウレタン結合のいずれかを有する重合性ビニル化合物）の合成反応を反応式で示す※

※と以下のである。

【化46】



【0077】〈合成例4（上記ビニル重合体（B）の（b-1）、（b-2）の合成）〉表2に示す割合で化合物を窒素雰囲気下で混合して反応物4-A～D（上記ビニル重合体（B）の（b-2）に相当する。）は50℃で7日間反応させ、反応物4-E～J（上記ビニル重合体（B）の（b-1）に相当する。）は40℃で1日

30 間反応させて加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物を得た。（以下、上記ビニル重合体（B）の（b-1）、（b-2）は、単に（b-1）、（b-2）と表記する。）

【0078】

【表2】

表2

	反応物4-A	反応物4-B	反応物4-C	反応物4-D	反応物4-E
ネオペンチルグリコールジアクリレート	212.0				
1,6-ヘキサジオールジアクリレート		220.3			
ライトエステルG-201P(*4)			214.0		
ライトアクリレートTMP-A(*5)				296.0	
m-TMI(*6)					201.3
反応物1-A	263.4	263.4			263.4
反応物1-B			422.6	845.2	

	反応物4-F	反応物4-G	反応物4-H	反応物4-I	反応物4-J
カレンズMOI(*7)	155.1				
反応物3-A		232.3			
反応物3-B			338.4		
反応物3-C				248.3	
反応物3-D					331.4
反応物1-A		263.4			263.4
反応物1-B			422.6	422.6	
KBM-903(*8)	221.4				

*4 商品名: 共栄社化学社製、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート

*5 商品名: 共栄社化学社製、トリメチロールプロパンアクリレート

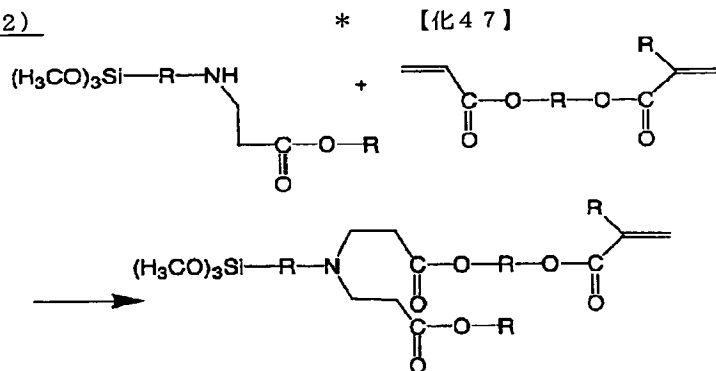
*6 商品名: 武田薬品工業社製、m-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート

*7 商品名: 昭和電工社製、2-イソシアネートエチルメタクリレート

*8 商品名: 鍾淵化学工業社製、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン

【0079】この反応物4-A~D(b-2)と反応物4-E~J(b-1)の合成反応を反応式で示すと以下のようである。

反応物4-A~D(b-2)



*多価アクリレート化合物とNH基を有する加水分解性アルコキシシラン(反応物1-A、1-B)の反応(マイケル付加反応由来の窒素原子の生成)

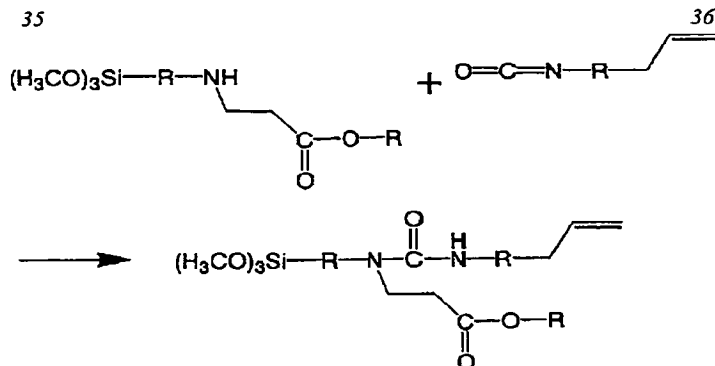
【0080】反応物4-E(b-1)

NCO基を有する重合性ビニル化合物(*6)とNH基を有する加水分解性アルコキシシラン(反応物1-A)

の反応(置換尿素結合の生成)

【化48】

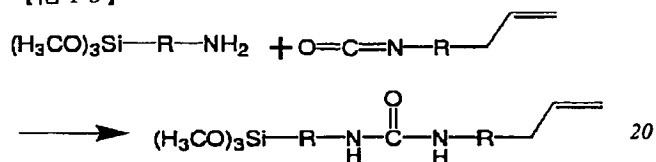
40



【0081】反応物4-F (b-1)

NCO基を有する重合性ビニル化合物(*7)とNH₂基を有する加水分解性アルコキシシラン(*8)の反応(尿素結合の生成)

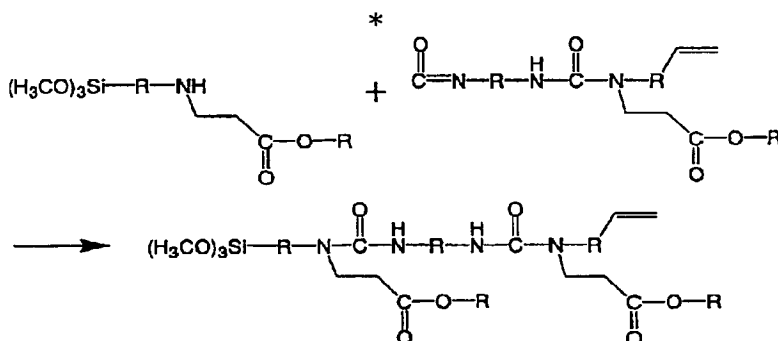
【化49】



*【0082】反応物4-G~J (b-1)

NCO基を有する重合性ビニル化合物(反応物3-A~D)とNH基を有する加水分解性アルコキシシラン(反応物1-A、1-B)の反応(置換尿素結合の生成)以下にその一例を示す。

【化50】



【0083】〈合成例5(シリル化ウレタン系樹脂(A)の生成)〉数平均分子量4,000のポリオキシプロピレンジオール(商品名:タケラックP-28、武田薬品(株)製)を2000g、トリレンジイソシアネート(商品名:スミジュールT-80、住友バイエルウレタン(株)製)を174.2gの割合で、窒素雰囲気下、攪拌混合しながら90℃で3時間反応させて合成物を得た。さらに、この合成物を1000gと反応物1-A(合成例1)を121.1gの割合で窒素雰囲気下、攪拌混合しながら90℃で1時間反応させて液状のシリル化ウレタン系樹脂合成物(A)を得た。

【0084】(実施例1~14)、(比較例1~4)このシリル化ウレタン系樹脂合成物(A)(表3(1)、(2)では、合成物3と略記する。)を反応溶媒とし、表3(1)、(2)に示す割合の組成物を窒素雰囲気下100℃に加熱をした。その際、表3(1)、(2)に示すモノマー混合溶液は5時間かけて滴下を行

い、2時間反応させ、硬化性樹脂組成物(実施例1~14、比較例1~3)を得た。尚、表3(1)、(2)中のn-ブチルアクリレート、反応物4-A~D、反応物4-E~Jは、夫々上記ビニル重合体(B)の(b-3)、(b-2)、(b-1)に相当するモノマーであり、又KBM-503はα-メタクリロキシプロポリトリメトキシシラン、ラウリルメルカプタンは連鎖移動剤、AIBNは2,2-アゾビスイソブチロニトリル(重合開始剤)である。さらに、変成シリコン樹脂(C)(商品名:変成シリコン樹脂S-203、鐘淵化学工業(株)製)(表3(2)では、S-203と略記する。)を混合して硬化性樹脂組成物(実施例12~14、比較例4)を得た。得られた硬化性樹脂組成物のB型S型回転粘度計(23℃、10rpm)を用いて測定した粘度値を表3(1)、(2)に示す。

【0085】

【表3】

表 3 (1)

反応溶媒樹脂	合成物3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
モノマー混合溶液	n-ブチルアクリレート	480	480	480	480	480	480	480	480	480
	反応物4-A	20								
	反応物4-B		20							
	反応物4-C			20						
	反応物4-D				20					
	反応物4-E					20				
	反応物4-F						20			
	反応物4-G							20		
	反応物4-H								20	
	反応物4-I									20
	反応物4-J									
	KBM-503									
	ラウリルメルカプタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	AIBN	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	粘度(mPa・s)	55	58	85	52	55	50	55	55	80

【0086】

【表4】

表 3 (2)

反応溶媒樹脂	合成物3	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
モノマー混合溶液	S-203								1000	
	n-ブチルアクリレート	480	480	480	480	400	480	400	480	400
	反応物4-A		10							
	反応物4-B			20						
	反応物4-C				10					
	反応物4-D					100				
	反応物4-E									
	反応物4-F									
	反応物4-G									
	反応物4-H									
	反応物4-I									
	反応物4-J	20								
	KBM-503		10		10		20	100	20	100
	ラウリルメルカプタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	AIBN	5	5	5	5	5	5	5	5	5
混合樹脂	S-203			500	500	500				500
	粘度(mPa・s)	75	88	25	22	26	55	77	22	18

【0087】《接着剤の調製》実施例1～14、比較例1～4の硬化性樹脂組成物のそれぞれ1000gを、炭酸カルシウム（商品名：NS400、日東粉化工業（株）製）50g、処理炭酸カルシウム（商品名：白艶華CCR、白石工業（株）製）500gとともにプラネタリーミキサーに入れて減圧下100℃で加熱脱水混練し冷却した後に、これにα-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-903、信越化学工業（株）製）50g、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-403、信越化学工業（株）製）30g、有機錫触媒（商品名：Stann No. 918、三共有機合成（株）製）5gを添加混練して各接着剤を調製した。

【0088】《接着強さの測定》アサダ材（25mm×100mm）の全面に上記接着剤1gを均一に塗布して

直ちに鋼板を貼り合わせた。同様にABS板（25mm×100mm）の全面に上記接着剤1gを均一に塗布して直ちに鋼板を貼り合わせた。これらの貼り合わせ体を23℃・相対湿度60％で7日間養生して、はく離接着強さ（N/25mm）をJIS K 6854に準じて測定した。それらの結果を表4に示した。次に、アサダ材（25mm×100mm）・鋼板（25mm×100mm）のそれぞれの全面に上記接着剤1gを均一に塗布し、同様にABS板（25mm×100mm）・鋼板（25mm×100mm）のそれぞれの全面に上記接着剤1gを均一に塗布し、23℃・相対湿度60％にて30分間放置した後に貼り合わせた。これらの貼り合わせ体を23℃・相対湿度60％で7日間養生して、はく離接着強さ（N/25mm）をJIS K 6854に準じて測定した。

それらの結果を表 4 (30 分間放置) に示した。

*【表 5】

【0089】

*

表 4

	ポリマー粘度 (mPa・s)	はく離接着強さ(N/25mm)			
		アサダ/銅板	アサダ/銅板 (30分間放置)	ABS板/銅板	ABS板/銅板 (30分間放置)
実施例1	55	158(CF)	140(CF)	155(CF)	138(CF)
実施例2	58	125(CF)	138(CF)	158(CF)	125(CF)
実施例3	65	114(CF)	125(CF)	152(CF)	143(CF)
実施例4	52	125(CF)	121(CF)	154(CF)	112(CF)
実施例5	55	148(CF)	157(CF)	148(CF)	144(CF)
実施例6	50	154(CF)	122(CF)	149(CF)	150(CF)
実施例7	55	133(CF)	98(CF)	148(CF)	125(CF)
実施例8	55	125(CF)	138(CF)	142(CF)	115(CF)
実施例9	80	133(CF)	110(CF)	125(CF)	125(CF)
実施例10	75	138(CF)	125(CF)	158(CF)	135(CF)
実施例11	68	155(CF)	135(CF)	132(CF)	122(CF)
実施例12	25	117(CF)	124(CF)	114(CF)	104(CF)
実施例13	22	138(CF)	98(CF)	145(CF)	78(CF)
実施例14	28	178(CF)	144(CF)	188(CF)	157(CF)
比較例1	55	158(CF)	25(AF)	128(CF)	44(AF)
比較例2	77	159(CF)	22(AF)	114(CF)	23(AF)
比較例3	22	112(CF)	17(AF)	45(AF)	15(AF)
比較例4	18	48(AF)	15(AF)	14(AF)	17(AF)

表中の()は、破壊状態を示し、CFは接着剤の凝集破壊、

AFは接着剤の界面破壊をそれぞれ示す。

【0090】《初期立ち上がり接着強さの測定》ステンレス板(25mm×100mm)とアサダ材(25mm×100mm)の一方の面(25mm×25mm)または両方の面(25mm×25mm)に上記接着剤(実施例5、14と比較例1、2の接着剤)0.2gを均一に塗布し、23℃・相対湿度60%にて所定時間(0分、30分、10分、30分)オープンタイムを取った後に貼り合わせ

※せた。これらの貼り合わせ体の張り合わせ直後、23℃・相対湿度60%にて5分間養生、及び30分間養生した後の引張りせん断接着強さ(N/cm²)をJIS K6850に準じて測定を行った。それらの結果を表5に示した。

【0091】

【表 6】

表 5

両面塗布	オープンタイム0分			オープンタイム5分			オープンタイム30分		
	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後
実施例5	0.2	5.8	12.8	7.56	12.4	55.2	18.89	44.8	68.7
実施例14	0.02	18.6	45.9	12.5	24.8	65.8	15.88	35.8	87.6
比較例1	0.05	3.8	11.5	4.56	7.6	33.5	2.4	3.8	5.52
比較例2	0.02	12.5	55.8	3.21	4.55	5.52	0.25	0.14	0.14

片面塗布	オープンタイム0分			オープンタイム5分			オープンタイム30分		
	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後
実施例5	0.05	6.8	25.8	8.85	12.5	55.8	12.5	18.9	33.5
実施例14	0.01	22.5	55.8	15.8	32.2	45.5	17.8	18.7	19.7
比較例1	0	2.5	8.8	0.25	1.22	2.2	0.22	0.88	0.24
比較例2	0.01	14.8	22.5	0.14	1.04	2	0.17	0.14	0.25

【0092】以上の結果から、本発明の硬化性樹脂組成物は、低粘度で、各種被着材に対するはく離接着性に優れ、特に、オープンタイムを取った後のはく離接着性に優れ、貼り合わせ時間(作業時間)が長いという特性を有することがわかる。

【0093】

【発明の効果】以上述べたことから明らかなように、本発明によれば、各種被着材へのはく離接着性・密着性と硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間(オープンタイム)後の接着強度に優れ、且つ硬化前の粘度が低粘度である硬化性組成物を提供することができるので、産業界

50 へ多大の貢献をすることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 9 J 175/04		C 0 9 J 175/04	
183/04		183/04	
// C 0 8 G 81/02		C 0 8 G 81/02	
(72) 発明者 佐藤 慎一		F ターム (参考)	4J002 BG07X CK02W CP03Y CP04Y
埼玉県さいたま市西堀 5-3-35 コニシ			CP06Y GJ00 GJ01
株式会社浦和研究所内			4J031 AA16 AA19 AA20 AA46 AA56
			AA59 AB01 AC13 AD01 AD03
			AF13
			4J040 EF091 EF131 EK031 GA31
			PA29

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.